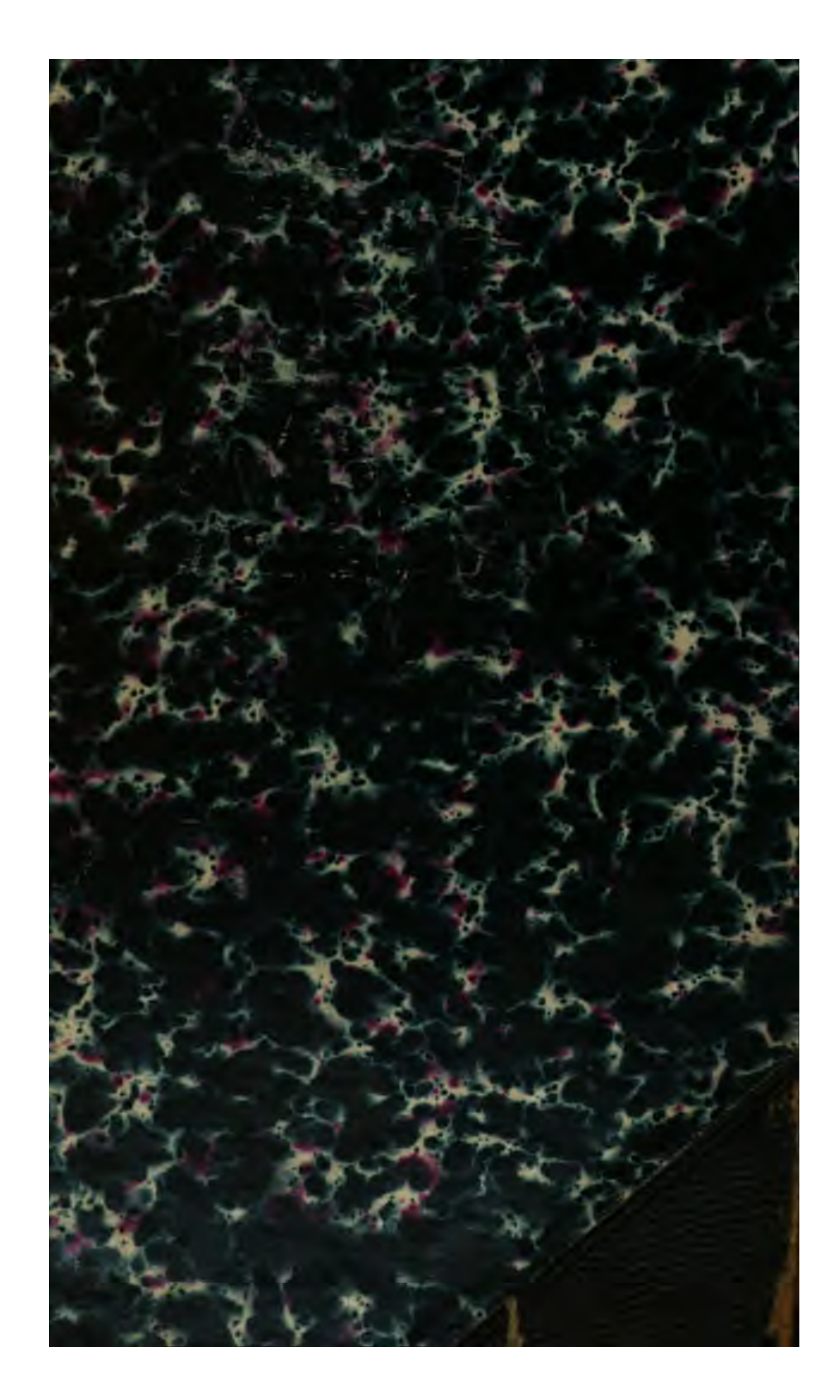



SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH THE INCOME
FROM THE BEQUEST OF
PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,
AND HIS WIDOW,
ELIZA FARRAR,
FOR
"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF
MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND
NATURAL PHILOSOPHY"
26 August, 1889 -
11 March, 1890

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

ACHTUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCVIII. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1889. — HEFT I BIS X.

(Mit 1 Tafel und 9 Textfiguren.)

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1889, August 26 - 1890, March 11.
Farrar fund.

INHALT.

Seite

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

ADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. BAND. I. bis III. HEFT.

Jahrgang 1889. — Jänner bis März.

(Mit 1. Textfigur.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1889.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

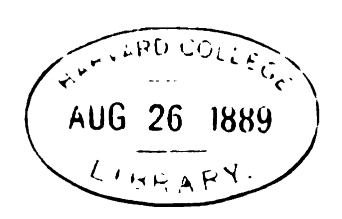
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1889 des XCVIII. Bandes,

Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. = 2 RMk.



SITZUNGSBERICHTE

DER

SERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI. und VII. (Juni-Juli 1888) der I. Abtheilung der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Govi in Neapel dankt für die geschenkweise Überlassung eines Exemplares des „Canon der Finsternisse" von Th. v. Oppolzer. (Denkschriften Bd. 52.)

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über diejenigen Theiler einer ganzen Zahl, welche eine vorgeschriebene Grenze überschreiten."

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger, d. Z. in Berlin: „Beitrag zur Theorie der homogenen linearen Differentialgleichungen mit algebraischen Relationen zwischen den Fundamentalintegralen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Wirkung der Selbstinduction bei elektromagnetischen Stromunterbrechern," von Prof. Dr. V. Dvořák in Agram.
2. „Beiträge zur Aufhellung der Moll-Theorie," von Herrn Joachim Steiner, k. k. Hauptmann in Mährisch-Weisskirchen.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien vor. Dieselben enthalten nach Angabe des Einsenders Untersuchungen, und zwar das erste über chemische Agen-

tien, welche die Disposition für Milzbrand beeinflussen; das zweite über das latente Leben und den Stoffwechsel.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: „Untersuchungen über den täglichen Gang des Barometers“.

Das c. M. Herr Prof. M. Neumayr in Wien überreicht eine Arbeit: „Über die Herkunft der Unioniden.“

Herr Dr. Carl Diener, Privat-Docent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Zum Gebirgsbau der Centralmasse des Wallis.“

II. SITZUNG VOM 17 JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. W. L. Gruber, emerit. Professor und Director des Instituts für praktische Anatomie in St. Petersburg, d. Z. in Wien: „Monographie über den Flexor digitorum brevis pedis und der damit in Beziehung stehenden Plantarmusculatur bei dem Menschen und bei den Säugethieren."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet die dritte Fortsetzung und den Schluss seiner in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfassten Abhandlung: „Beiträge zur Erforschung der atavistischen Formen an lebenden Pflanzen und ihrer Beziehungen zu den Arten ihrer Gattung."

Das c. M. Herr Prof. Richard Maly an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zum Eiweiss."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven" (II. Mittheilung), von Dr. Carl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Zur Theorie der Doppelintegrale expliciter irrationaler Functionen";

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie";
4. „Über die Gestalt zweizügiger Curven dritter Ordnung";
5. „Bemerkungen zur Bestimmung des Potentials endlicher Massen".

Die letztgenannten vier Mittheilungen von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ferner überreicht der Secretär eine Abhandlung des Herrn Carl Pettersen in Tromsö, betitelt: „In anstehenden Fels eingeschnittene Strandlinien."

Herr Dr. Hans Molisch, Docent an der k. k. Wiener Universität und Assistent am pflanzenphysiologischen Institute, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Ursachen der Wachsthumsrichtungen bei Pollenschläuchen."

Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zu Eiweiss

von

Prof. **Richard Maly,**
c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institut der k. k. deutschen Universität in Prag, nach gemeinsam mit Karl v. Kutschig angestellten Versuchen.

Nachdem in früher beschriebenen Versuchen[1] die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Eiweiss studiert worden ist, hat es mich interessirt, einer ganz gleichen Behandlung auch das Glutin (den Leim) zu unterwerfen, namentlich von dem Gesichtspunkte aus, inwieferne die Spaltungsproducte des oxydirten Leims denen des oxydirten Eiweisses ähnlich sind, oder ob und in welchen Punkten sich Unterschiede ergeben würden.

Es war zu erwarten, dass man dadurch neue Aufschlüsse über die Stellung von Eiweiss und Leim zu einander bekäme und darüber, ob im Organismus eine Umwandlung des einen Körpers in den andern anzunehmen oder durch die Differenz der Zersetzungsproducte auszuschliessen ist.

Die ganze Reihe der Operationen wurde desshalb ohne Abweichung so wie früher beim Eiweiss ausgeführt; ich kann gleich von vornherein als Hauptresultat anführen, dass, wenn man Leim mit Kaliumpermanganat intensiv oxydirt und dann das Oxydationsproduct bei hohem Druck mit Ätzbaryt zerlegt, dieselben Zer-

---

[1] Diese Berichte Bd. **91**, II. Abth. Feb. 1885 und Bd. **97**, Abth. II b, März 1888 — Oder. Monatshefte Bd. **6**, S. 107 und Bd. **9**, S. 255.

setzungsproducte und in ähnlichen Mengenverhältnissen wie beim Eiweiss erhalten werden.

Desshalb kann die Beschreibung des Verfahrens und die Charakterisirung der erhaltenen Körper kurz gehalten werden.

Als Material diente käuflicher Leim; von sechs Handelssorten wurde die beste dadurch ausgewählt, dass untersucht wurde, welche in verdünnter Lösung beim Erkalten die steifste Gallerte gab. Dies betraf die sogenannte französische, durchsichtige, fast farblose Tafeln bildende Gelatine.

Diese Gelatine entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 150% ihres Gewichtes an Kaliumpermanganat binnen 3—4 Tagen, 200% aber nur mehr träge binnen etwa 14 Tagen, womit das Maximum der Oxydation bei Zimmertemperatur erreicht ist.

Es wurden daher 2 *kg* Gelatine in vier Portionen von je 500 *g* in lauem Wasser gelöst, mit je 1000 *gr* $KMnO_4$ allmälig versetzt und 14 Tage stehen gelassen. Von allen vier Portionen wurde der Braunsteinschlamm durch Leinwandsäcke colirt, der Rückstand, der viel Organisches enthielt, in flachen Schalen bei 50—60° getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Wasser extrahirt, Hauptfiltrat und die damit vereinigten eingeengten Waschwässer wurden mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Der weisse Niederschlag wird in der Schraubenpresse abgepresst, mit wenig Wasser zerrührt und wieder zwischen oft gewechseltem Papier staubtrocken gepresst. Das erhaltene kreidigweisse Bleisalz wog von allen vier Portionen also von 2 *kg* Leim lufttrocken 3·4 *kg* und wird im folgenden als Bleifällung bezeichnet.

Das Filtrat der Bleifällung mit essigsaurem Quecksilberoxyd versetzt, gab neuerdings einen weissen massenhaften Niederschlag, der in gleicher Weise abgepresst und ausgesüsst wurde. Er wog circa 2·4 *kg* und wird als Quecksilberfällung bezeichnet.

In beiden Fällungen zusammen ist die ganze Menge des oxydirten Leims enthalten; das Filtrat enthält keine die Biuretreaction gebenden Stoffe mehr und wurde beseitigt.

Beide Fällungen sind dann zerlegt worden, die Bleifällung[1] durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure, die Quecksilberfällung durch Schwefelwasserstoff.

---

[1] Enthielt lufttrocken 52·1% Blei.

Die in beiden Fällen erhaltenen Filtrate reagirten intensiv sauer und wurden, um zu sehen, ob sie etwas Krystallinisches enthalten, nach Einengung am lauen Wasserbade bis zum dünnen Syrup während drei Sommermonate stehen gelassen. Es schied sich nichts ab. Zu Reagentien verhielten sich beide Portionen gleich; vorallem gaben sie prachtvolle Biuretreactionen. Millon'sches Reagens gab nichts, auch mit Bleiacetat und Kali trat keine Schwärzung ein. Am Platinblech entwickelten sich stark saure Dämpfe, dann der Geruch nach verbranntem Leim unter Rücklassung stickstoffhaltiger, langsam verbrennlicher Kohle.

Daraus ergab sich, dass man es hier mit sehr hoch zusammengesetzten Säuren zu thun hat, die ganz der Peroxyprotsäure, wie sie aus dem Eiweiss auf gleiche Weise entsteht, entsprechen. Es ist darin noch der Leimcomplex enthalten, was 1. aus dem Eintreten der Biuretreaction, 2. der Bildung der zu beschreibenden Spaltungsproducte hervorgeht. Der Leimcomplex ist aber hoch oxydirt; denn er ist nicht nur eine starke Säure geworden, sondern spaltet auch mit Basen riesige Mengen Oxalsäure leicht ab.

Mit der Beischaffung von analytischem Materiale habe ich mich hier nicht beschäftiget; das hätte nur bei mühevoller fractionirter Behandlung Aussicht auf einigen Erfolg gehabt, und konnte um so mehr entfallen, als wie ich nun zeigen werde, die Zerspaltung mit Baryt dieselben Producte liefert, die bei gleicher Behandlung aus Eiweiss erhalten werden.

Zersetzung der Säure aus der Bleifällung mit Baryt.

Dieselbe verläuft in zwei Stadien. Es waren dazu verwendet worden 680*g* syrupförmige Säure mit 40·6% Trockenrückstand=276*g*. Nachdem mit Wasser verdünnt und mit Ätzbaryt alkalisch gemacht war, wurde noch so viel Ätzbaryt hinzugefügt, dass im Ganzen 600*g* verbraucht waren. In einer grossen Silberschale am Wasserbade erhitzt, entwickelte sich viel Ammoniak und im Laufe von zwölf Stunden setzte sich ein fast weisses, schweres sandiges Pulver ab, das abfiltrirt und ausgewaschen, sich als Baryumoxalat erwies und 227*g* wog. Nur kleine Mengen Baryumcarbonat und Spuren von Baryumphosphat waren ihm beigemengt. Daraus rechnet sich, dass über 30% vom Gewichte der ursprünglichen Substanz an Oxalsäure abgespaltet worden

sind. Weiteres Erhitzen am Wasserbade bewirkte weder Ammoniakbildung noch Abscheidung von Oxalat mehr. Befreit man in diesem Stadium der Baryteinwirkung eine Probe mit Kohlensäure von Ätzbaryt, so gibt das erhaltene Filtrat keine Biuretreaction mehr, sondern statt dessen tritt mit essigsaurem Kupfer dunkellasurblaue Färbung auf.

Also in allen Stücken zeigt sich vollkommene Übereinstimmung mit der Peroxyprotsäure aus Eiweiss: Abspalten von NH_3 und Oxalsäure, Verlust der Biuret- und Auftreten der blauen Kupferreaction.

Um eine vollständige Spaltung (zweites Stadium) zu erreichen, wurde die vom Baryumoxalat getrennte Flüssigkeit nach weiterem Zusatz von Barythydrat in schmiedeeiserne verschraubare Röhren eingeschlossen und steigend von 120°—190° im Ganzen durch etwa 36 Stunden erhitzt.

Die herausgenommene, theerig und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit wird von einem lehmfärbigen, aus kohlensaurem Baryt, Eisenoxyd und wenig organischer Substanz bestehenden Niederschlag getrennt und dann der Destillation unterworfen, (*A* = Destillat, *B* = Destillationsrückstand).

A. Destillat; wird mit etwas Salzsäure neutralisirt und wieder destillirt (*a* Destillat, *b* Rückstand).

a ist farblos, riecht theerartig und enthält von verlässlich nachweisbaren Körpern nur Pyrrol. Flüssigkeit sowohl als der Dampf färben einen salzsauren Fichtenspan kirschroth. Mit wässeriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure oder Eisessig erwärmt, färbt sich eine Probe des Destillates blau, setzt dunkle Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe auflösen. Sublimat gibt mit einigen Tropfen Destillat einen weissen, amorphen Niederschlag, noch bei grosser Verdünnung. Dies sind die Reactionen des Pyrrols. Hingegen konnte nicht mit Sicherheit auch Indol nachgewiesen werden; die Fichtenspanreaction fällt mit der von Pyrrol zusammen, Salpetersäure erzeugt zwar blutrothe Färbung, aber keinen rothen Niederschlag und salzsaure Pikrinlösung fällte keine rothen Nadeln. Indol war also nur in Spuren oder nicht gebildet worden.

Rückstand *b* enthielt Salmiak, einen braunen amorphen Farbstoff (vielleicht Pyrrolroth) und eine kleine Menge einer in ab-

soluten Alkohol übergehenden salzsauren Base, deren wässerige Lösung Holzpapier orange färbte, was auf die Gegenwart von etwas Anilin hinwies, doch trat die Bildung von Sulfat nicht deutlich ein.

B. Der Destillationsrückstand, die Hauptmasse der gebildeten Körper enthaltend, wurde von Ätzbaryt befreit und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich bald eine griesige Masse von Leucin ab.

Die dicke, davon mit der Pumpe abgesaugte Mutterlauge wird mit Schwefelsäure genau vom Gesammtbaryt befreit, und vom sauren Filtrat $^1/_3$ abdestillirt (*c* = Destillat, *d* = Rückstand).

c. Das Destillat reagirt sauer und gibt nach Behandlung mit kohlensaurem Baryt eine erste, aus kurzen weissen Prismen und lockeren Krusten bestehende Krystallisation (2—3 *g*) von Baryumacetat (gefunden: 53·55% Ba; berechnet: 53·6%) und eine zweite, viel löslichere, die nach Fettsäure riecht mit 48·7% Ba, was zu Baryumpropionat (= 48·4% Ba) stimmt.

d. Der Retorteninhalt wird zuerst mit Äther ausgeschüttelt der Ätherrückstand bildet einen braunen Syrup, in der bald Kryställchen erschienen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt weisse platte Nadeln gaben von den Eigenschaften der Benzoësäure. Sie schmolzen bei 119°, und gaben mit Natronkalk erhitzt Benzol.

Die ausgeätherte braune, saure Flüssigkeit, welche keine Biuretreaction gibt, aber Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe löst, erstarrt in der Winterkälte binnen ein paar Tagen zu einem dicken Brei kleiner, fast mikroskopischer Krystalle von der Gestalt von Weberschiffchen. Wird mit der Pumpe abgesaugt und wiegt in wenig feuchtem Zustande 27 *g*. Nach Entfärbung mit etwas in der Lösung erzeugten Schwefelbleis werden zwei Krystallisationen erhalten, zuerst harte, weisse Krusten, dann eine lockere Krystallmasse. Die eine enthielt C 41·34; H 6·28 und N 9·41%, die andere C 40·43; H 6·43 und N 9·10% was auf Glutaminsäure hinweist, (berechnet: C 40·81; H 6·12 und N 9·53) womit auch anderen Eigenschaften übereinstimmten.

Aus der von der rohen Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge schied sich nichts mehr aus; sie wurde neuerdings mit Ätzbaryt in Eisenröhren auf 200° erhitzt, und dann wie vorher behandelt,

worauf man noch kleine Mengen der schon genannten Körper aber nichts Neues mehr erhielt.

Zersetzung der organischen Substanz aus der Hg-Fällung mit Baryt.

Die Behandlung war die gleiche wie bei der Bleifällung aber die Zersetzungsproducte waren etwas verschieden, indem zwar zunächst auch viel Ammoniak und Oxalsäure sich abspalteten, dann Pyrrol nachgewiesen wurde, aber es war in dieser Portion keine Benzoësäure zu finden und fast keine Glutaminsäure. Unter den flüchtigen Körpern fand sich viel Propionsäure (gefunden 48·65% Ba), unter den nicht flüchtigen eine viel grössere Menge eines leucinartigen Körpers als bei der Verarbeitung der Bleifällung. Nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakhältigem Alkohol bildete dieser völlig weisse, glänzende Flitter mit 11·21 und 11·19% N, was darauf hinweist, dass wie bei der analogen Eiweisszersetzung ein Gemenge (oder eine Verbindung) von Leucin mit Amidovaleriansäure vorlag, denn der Stickstoffgehalt entsprach dem Mittel beider (berechnet 11·32% N).

Hieran schliesse ich noch die kurze Erwähnung eines Versuches bei dem 250 *g* reiner Gelatine nicht in der Kälte, sondern in heisser Lösung mit Permanganat oxydirt wurden. Dabei sind auf 250 *g* Gelatine 1500 *g* Permanganat verbraucht worden. Das Filtrat von Braunstein ist eingeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und destillirt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt worden.

Im Destillat fanden sich Fettsäuren, nach dem Barytgehalt der Krystallisationen vorwiegend Capronsäure. Aus dem Ätherextract krystallisirten Blättchen und grosse harte, weisse Warzen. Beide liessen sich mit Chloroform sehr gut trennen; die Blättchen waren Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°), von der gegen 0·8 *g* erhalten wurden, die Warzen waren Bernsteinsäure. Die Substanzen der ausgeätherten Flüssigkeit wurden nicht weiter untersucht.

Wenn man die Ergebnisse der Oxydation des Leims mit jenen vergleicht, die bei Oxydation des Eiweisses gewonnen worden sind, so zeigt sich eine grosse, fast völlige Überein-

stimmung. Es entstehen in beiden Fällen zunächst hoch zusammengesetzte, stark saure Körper, die durch Ätzbaryt in zwei Phasen zerfallen: in der ersten Phase massenhafte Abspaltung von Ammoniak und Oxalsäure, in der zweiten vollständige Zersetzung. Dabei ist nur der Ausfall von einem Zersetzungsproduct zu erwähnen, nämlich von dem als isoglycerinsaurem Baryum bezeichneten Körper, der unter den Zerfallproducten vom Eiweiss gefunden, unter denen des Leims vermisst wurde. Aber ich glaube darauf keinen grossen Werth legen zu sollen, denn bei der eingeschlagenen Behandlung lassen sich die Versuchsbedingungen nicht so ganz scharf einhalten und dann repräsentirt die sogenannte Isoglycerinsäure auf keinen Fall eine so charakteristische Gruppe, dass ihr Auftreten oder ihr Wegfall einen erheblichen Unterschied für die Natur der grossen Moleküle Eiweiss und Leim darstellen könnte. Man kann, da alles Übrige parallel verlief, mit weit mehr Recht sagen, dass bei der genannten Art der Zerlegung Eiweiss und Leim sich gleich verhalten.

Ich will, hier anschliessend, aus den Untersuchungen früherer Bearbeiter das zusammenstellen, was bei Einwirkung anderer Reagentien sich an Ähnlichkeit oder Verschiedenheit zwischen Eiweiss und Leim ergeben hat.

1. Zu den älteren Arbeiten, die bei gleicher Ausführung auf beide Körper ausgedehnt worden sind, gehören die in Liebig's Laboratorium angestellten Untersuchungen von Adolf Schlieper[1] und von G. Guckelberger.[2] Dieselben haben die flüchtigen Zersetzungsproducte der Eiweisskörper und des Leims dargestellt, die bei Einwirkung von Chromsäure oder bei der von Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden. Es sind dabei nur die überdestillirten Substanzen untersucht worden, die dann in zwei Gruppen getrennt wurden, indem man nach Absättigung des Destillates mit kohlensaurem Kalk erst die neutralen, dann auch die sauren Körper aufsammelte. Von nichtsauren sind mehrere Aldehyde der Fettsäuren und Bittermandelöl, von sauren die flüch-

---

[1] Annal. d. Chemie und Pharm. 59. 1.

[2] Daselbst 64. 39.

tigen Säuren bis zur Valeriansäure gefunden worden. Chromsäure oder Braunsteinmischung gaben dasselbe Resultat. Schlieper hat Leim, Guckelberger Eiweissstoffe mit Chromsäure oxydirt. Letzterer äussert sich in seiner Zusammenfassung so: „Wenn man die Zersetzungsproducte des Caseïns durch Chromsäure vergleicht mit denen des Leims, wie sie von Schlieper beschrieben worden sind, so findet man eine überraschende Übereinstimmung in den einzelnen Producten. Die Leimsubstanz, die man in Bezug auf ihre chemische Constitution so sehr verschieden von den Blutbestandtheilen und dem Caseïn betrachtet, weil sie in ihrer percentischen Zusammensetzung einige Abweichungen zeigen, tritt hiernach in eine viel nähere Beziehung zu diesen Substanzen, als vielleicht bisher vermuthet worden ist, in eine Beziehung die auf dem Wege der Elementaranalyse unmöglich ermittelt werden kann, wohl aber möchte dies durch gründliches Studium der Zersetzungsproducte dieser Substanzen geschehen können."

Und weiter: „Vergleicht man die Leimsubstanz in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt mit den Blutbestandtheilen und dem Caseïn, so zeigt sich, dass sie dem Fibrin ebenso nahe steht, als das Fibrin dem Albumin oder Käsestoff, so dass es scheinen möchte, als bilde das Fibrin gleichsam ein Übergangsglied von Albumin oder Caseïn zur Leimsubstanz. Diese Meinung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Zersetzungsproducte, welche diese Substanzen durch Braunstein oder Chromsäure liefern, nicht allein nach Qualität, sondern auch den Quantitäten nach vergleicht, in denen die einzelnen Producte von den erwähnten vier Substanzen erhalten werden."

2. Eine andere Parallelreihe von Versuchen mit Leim und Eiweiss ist jene, die Nencki [1] in seiner berühmten Arbeit „Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas" niedergelegt hat. Es ist verständlich, dass bei einer durch Organismen eingeleiteten Zersetzung die Zersetzungsproducte in weit weniger gleichförmiger Weise auftreten werden, als bei Einwirkung eines anorganischen Mittels, und dass Einsaatverhältnisse, Temperatur und Dauer mächtigen Einfluss haben

[1] Festschrift, Bern 1876. Im Commissionsverlag der J. Dalp'schen Buchhandlung.

werden. Nichtsdestoweniger zeigt sich, dass, wenn man aus Nencki's Versuchen solche von gleich langer Dauer auswählt, die quantitativ bestimmten Zerfallproducte in sehr ähnlichen Mengenverhältnisse erscheinen. Z. B. lieferten nach je viertägiger Pankreasfäulniss:

Gelatine		Eiweiss	
9·5 °/₀	Ammoniak,	9·6 °/₀	Ammoniak,
24·2 „	flüchtige Fettsäuren,	26·9 „	flüchtigeFettsäuren,
12·2 „	Glycocoll,	5·5 „	Leucin,
6·5 „	Kohlensäure,	6·9 „	Kohlensäure.

Hingegen bildete sich bei der Gelatinefäulniss weder Tyrosin noch Indol, und besonders das Nichtauftreten des letzteren hebt Nencki hervor,[1] constatirt aber dann gewissermassen als Ersatz dafür die Auffindung einer sehr wahrscheinlich aromatischen flüchtigen Base der Formel $C_8H_{11}N$, deren Platinsalz analysirt wurde. Ich komme auf diesen Punkt, das Nichtauftreten von Tyrosin und Indol, worin allein eine Differenz zwischen Eiweiss und Leim sich zeigt, noch später zurück.

3. Eine wichtige Arbeit über die Zersetzungsproducte des Eiweisses ist die ausführliche Untersuchung von Schützenberger,[2] welcher auf Eiweisskörper bei hohem Druck überschüssigen Ätzbaryt einwirken liess, dabei quantitativ die von Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure gebildeten Mengen bestimmte und dann die im „résidu fixe“ vorkommenden Amidsäuren näher untersuchte. Zusammen mit A. Bourgois[3] unterwarf dann Schützenberger das Glutin (und Chondrin) der gleichen Behandlung, wobei sie fanden, dass die sich bildenden Mengen von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, bei den Leimkörpern sowohl, wie bei den Eiweissstoffen gleich sind und etwa den bei Hydratation eines Gemenges von Harnstoff und Oxamid sich ergebenden Verhältnissen entsprechen. Ebenso zeigte das Amidsäurengemenge sowohl aus Eiweiss wie aus Glutin ein Atomverhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff

[1] L. c. S. 29.

[2] Bullet. de la Société chim. T. 23 und T. 24 nach Jahresber. f. Thierchemie 5. S. 290.

[3] Compt. rend. 82, S. 262 und Jahresber. d. Thierchemie 6, S. 29.

wie 2 : 1 und von Stickstoff zu Sauerstoff ungefähr wie 1 : 2, wonach es etwa zu gleichen Theilen, aus Verbindung der Reihen $CnH_2n + {}^1NO_2$ (Leucine) und $CnH_2n - {}^1NO_2$ (Leuceïne), besteht. Überhaupt zeigte sich die Elementar-Zusammensetzung des Amidsäuregemenges bei den einzelnen Versuchen auffallend constant, nur war das bei Eiweiss, Caseïn etc. erhaltene Amidgemenge durchschnittlich ein wenig C reicher und O ärmer als jenes von den Leimkörpern, etwa in dem Verhältniss als von vornherein das Eiweiss C reicher und O ärmer gegen Glutin ist.

Der einzige Unterschied, der auch bei diesen umfassenden Untersuchungen zwischen Leim und den Eiweisskörpern sich ergab, war der, dass das Amidgemenge von Leim frei von Tyrosin war, während das aus Eiweiss Tyrosin enthielt, aber allerdings in wechselnden Verhältnissen. Denn während aus Caseïn 4% Tyrosin erhalten wurden, gab Eiweiss nur wenig über 2% und Fibrin stand in der Mitte. Schützenberger glaubte sogar, dass, da dass Tyrosin nur in geringer und wechselnder Menge in den Eiweisskörpern enthalten sei, seine Anwesenheit bei der Frage nach der Constitution dieser Körper vernachlässiget werden dürfe.

4. Endlich sind noch von Paralleluntersuchungen anzuführen jene, die durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure und Zinnchlorid Hlasiwetz[1] am Caseïn und Horbaczewsky[2] an Albuminoiden (Leim etc.) ausgeführt hat. Am Caseïn sind dabei erhalten worden viel Glutaminsäure, dann Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Ammoniak, während Horbaczewski aus Leim Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll und Ammoniak erhielt ohne Asparaginsäure, bezüglich welcher eine Ergänzung von Gäthgens[3] vorliegt, der aus Leim bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure auch Asparaginsäure erhielt. So bleibt wieder nur als Differenz der Ausfall vom Tyrosin beim Leim über.

Fasst man alle diese von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen, bei denen allerdings das Ziel nicht das war, die Zersetzungsproducte vom Eiweiss mit denen vom Leim zu vergleichen, zusammen, so ergibt sich neben vielfachen, zum Theile

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. **169**, S. 150.

[2] Diese Berichte, Bd. **80**. II. Abth.

[3] Jahresber. s. Thierchemie, Bd. **7**, S. 39.

quantitativ hervortretenden Ähnlichkeiten nur der wichtigere und constante Unterschied, dass Tyrosin und Indol nur aus Eiweiss, nicht aus Leim erhalten werden. In diesen Unterschied, namentlich bezüglich des länger bekannten Tyrosins, hat man sich so hineingedacht, dass man kurzweg ihn dahin verallgemeinert hat, der Leim unterscheide sich von den Eiweisskörpern dadurch, dass ihm aromatische Gruppen fehlen.

Wie falsch diese übliche Auffassung ist, ergibt sich aus meinen oben beschriebenen Versuchen, nach welchen in der Kälte oxydirter Leim bei der Einwirkung von Baryt Benzoësäure gibt, kochende Permanganatlösung aber direct diese Säure daraus erzeugt. Übrigens ist der Fund nicht neu, denn schon Ad. Schlieper[1] und G. Guckelberger[2] haben Benzoësäure und Bittermandelöl aus Leim bei der Oxydation erhalten, aber die Thatsache ist den Zeitgenossen völlig abhanden gekommen, wofür ich folgende zwei der erfahrensten Gewährsmänner anführen will.

E. Drechsel theilt in seiner Monographie der „Eiweisskörper"[3] die thierischen Eiweissstoffe in zwei Gruppen: „*A.* Albuminoide; geben bei der Zersetzung aromatische Producte (Tyrosin, Indol, Phenol). *B.* Glutinoide; Eiweisskörper, welche bei der Spaltung keine aromatischen Producte liefern."

Und G. Bunge[4] sagt: „Thatsächlich wissen wir, dass die kohlenstoffreichen Benzolkerne, welche in Form von Tyrosin und anderen Verbindungen aus dem Zerfall der Eiweisskörper hervorgehen, in den leimartigen Substanzen bereits fehlen." Und dann: „Das Fehlen der aromatischen Verbindungen ist der Grund dafür, dass die Leimstoffe die allen Eiweissstoffen gemeinsame Millon'sche Reaction nicht geben."

Wenn der Unterschied vom einseitigen Fehlen der aromatischen Gruppen völlig fallen zu lassen ist,[5] so ist doch thatsächlich die Form verschieden, in der bei gewissen Zersetzungen

---

[1] L. c.

[2] L. c.

[3] Ladenburg's Handwörterbuch d. Chemie, 3. Bd., S. 551 und 572.

[4] Lehrbuch d. physiol. und pathol. Chemie, Leipzig, F. C. Vogel 1887, S. 60.

[5] Ich habe eine ganze Eprouvette voll Benzoësäure aus Leim.

diese Gruppen austreten; sie thun es beim Leim nicht in Form von Indol oder Tyrosin.

Ich kann aber Material dafür beibringen, dass der Ausfall der genannten beiden Substanzen beim Leim keinen constitutionellen Unterschied zwischen Eiweiss und Leim darzustellen scheint.

Der Unterschied wird zunächst bezüglich des Tyrosins verrückt, wenn man die Oxyprotsulfonsäure mit in Betracht zieht, die bei Überdruck mit Baryt behandelt kein Tyrosin gibt,[1] während Eiweiss gleich behandelt solches liefert,[2] trotzdem Peroxyprotsulfonsäure ein sehr wenig verändertes Eiweiss ist, bei dessen Bildung aus Eiweiss eine aromatische Gruppe überhaupt nicht ausgetreten, sondern nur 3 Percent Sauerstoff eingetreten sind. Die Oxyprotsulfonsäure ist lediglich oxydirtes, sonst completes Eiweiss, und die für das riesige Eiweissmolekül geringfügige Veränderung bewirkt, dass aus ihr kein Tyrosin mehr entsteht, obwohl aromatische Gruppen darin noch enthalten sind, die man aber nur als Benzoësäure herausbekommt.

Der Leim verhält sich schon im nicht oxydirten Zustande so, wie Eiweiss im wenig oxydirten; wollte man in der Bildung von Tyrosin aus Eiweiss und der Nichtbildung aus Leim die Begründung für verschiedene Gruppen in beiden Körpern finden, so müsste man auch die gleiche Verschiedenheit zwischen Eiweiss und seinem nächsten Abkömmling der Oxyprotsulfonsäure annehmen, woran nicht zu denken ist.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung l. c. eine vorläufige theoretische Erklärung dafür zu geben versucht, wie es kommen könne, dass die Peroxyprotsäure kein Tyrosin mehr liefert. Thatsächlich ist, dass Leim sich so verhält, wie oxydirtes Eiweiss.

Dasselbe gilt auch bezüglich des Indols; Eiweiss liefert es, Leim liefert es nicht, und oxydirtes Eiweiss liefert es auch nicht. Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung einen vergleichenden Fäulnissversuch mit Eiweiss und Oxyprotsulfonsäure beschrieben, nach Art der von Nencki angestellten Fäulnissversuche mit Pankreas. Dort heisst es: Im Destillate vom gefaulten Eiweiss

---

[1] Maly, Diese Berichte 91. II. Abth., Feb. 1885.

[2] Schützenberger. l. c.

waren mit Bromwasser und Millon'schem Reagens intensive Reactionen auf Phenol und mit salpetriger Salpetersäure starke, rothe Fällung von salpetersaurem Nitrosoindol zu erhalten; im Destillate von gefaulter Oxyprotsulfonsäure war keine Spur von beiden. Das Auftreten von Indol ist daher gleichfalls nichts, was den Leim von den sogenannten Eiweisskörpern specifisch unterscheidet, weil Eiweiss vorher mässig oxydirt auch kein Indol mehr gibt.

Alle vorstehenden Erörterungen summirend, möchte ich sagen: aus den bei den verschiedensten Einwirkungen erhaltenen Zersetzungsproducten lässt sich kein wichtigerer und bestimmt fassbarer Unterschied zwischen Eiweiss im engeren Sinne und Leim herausfinden. Der Leim ist so gut ein Eiweiss- (oder Proteïnkörper) wie Fibrin oder Caseïn. Eine Gruppirung in eigentliche Eiweisstoffe und Albuminoïde hat keine Berechtigung; die Oxyprotsulfonsäure bildet die deutlichste Brücke. Die Eigenschaft Gallerten zu bilden, kommt mehreren Gliedern zu; der geringe Schwefelgehalt und die Eigenschaft mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei zu liefern, kommt neben dem Leim auch dem Legumin zu.

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine in Gemeinschaft mit Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über die in Pola und Meppen angestellten ballistisch-photographischen Versuche."

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure", von Rudolph Andreasch, Lehrer an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien).

2. „Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure", von Julian Freydl, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung des Lehramtscandidaten Emil Kohl in Wien: „Über die Lemniscatentheilung."

Herr Prof. P. C. Puschl, Capitularpriester in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die specifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten."

Herr Ludwig Grossmann in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung."

Das w. M. Herr Hofrath J. Schmarda überreicht eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: Beiträge zur Systematik der Phytopten."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, unter dem Titel: Beweis der Darstellbarkeit irgend eines ganzen invarianten Gebildes einer binären Form als ganze Function einer geschlossenen Anzahl solcher Gebilde."

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Friedrich Dingeldey in Darmstadt: „Über einen neuen topologischen Process und die Entstehungsbedingungen einfacher Verbindungen und Knoten in gewissen geschlossenen Flächen."

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht drei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen unter dem gemeinschaftlichen Titel: „Zur Constitution der Chinaalkaloide".

1. „Über das Chinin", von Prof. Dr. Zd. H. Skraup.

2. „Über das Cinchonidin", von phil. cand. Hans Schniderschitsch.

3. „Über das Chinidin", von Dr. Julius Würstl.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine von Herrn Dr. F. Anton, Adjunct des astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, ausgeführte Breitenbestimmung jenes Institutes.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Karl Exner: „Über eine Consequenz des Fresnel-Huyghens'schen Principes."

Herr Dr. B. Igel, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die associirten Formen und deren Anwendung in der Theorie der Gleichungen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Die Forste der in Verwaltung des k. k. Ackerbau-Ministeriums stehenden Staats- und Fondsgüter. Im Auftrage des Ministers dargestellt vom k. k. Forstrathe Carl Schneider. II. Theil. Wien, 1889; 4°.

Zur Constitution der Chinaalkaloide.

(II. **Mittheilung**.)

Das Chinin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einigen Monaten habe ich als erste Mittheilung eine Untersuchung über das Chinchonin veröffentlicht[1] deren wesentlichstes Ergebnis der Nachweis ist, dass die „zweite" Hälfte dieses Alkaloides sicher keinen Chinolinring, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach einen Piperidinring enthält. Letztere Annahme lässt sich mit dem bisher gekannten Verhalten des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure[2] in gute Übereinstimmung bringen, muss aber durch weitere Versuche noch erprobt werden, die bei der Schwierigkeit, die genannten Abkömmlinge der „zweiten" Cinchoninhälfte in grösseren Mengen zu beschaffen, nur langsam fortschreiten.

Gegenstand dieser zweiten Mittheilung sind Versuche mit dem Chinin, die sich gleichfalls mit der „zweiten" Hälfte des Alkaloids befassen, das bekanntlich mit Chromsäure oxydirt in Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ und in syrupöse Producte zerfällt, auf deren Ähnlichkeit mit jenen aus Cinchonin ich schon vor vielen

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1888. Juliheft.

[2] Abgeleitet von τὸ λοιπὸν der Rest; in der ersten Mittheilung steht unliebsamer Weise consequent Cincholeupon und Cincholeuponsäure.

Jahren aufmerksam gemacht habe.[1] In der That ist schon früher wie beim Cinchonin eine Zerlegung des mit Basen, wie Bleioxyd gesättigten „Chininsyrups" in einen alkohollöslichen und einen unlöslichen Antheil gelungen, welch' letzterer ein Gemisch von Salzen der Chininsäure, der Tricarbopyridinsäure und einer amorphen stickstoffhältigen Säure ist. Die Reindarstellung der nicht krystallisirenden Säure oder eines ihrer Salze ist auch dann nicht gelungen, als alle beim Cinchonin gemachten Erfahrungen zur Verfügung standen, es wurde von ihr endlich ganz abgesehen, als sich zeigte, dass die Oxydation des Chitenins[2] unschwer ein krystallisirendes Product liefert, welches mit der amorph gebliebenen Säure zweifellos ident ist.

Dafür hat sich der alkohollösliche Theil des Chininsyrups nach Methoden, wie sie beim Cinchonin erprobt worden sind, auf krystallisirende Substanzen verarbeiten lassen, von denen zum Schlusse die Rede sein wird.

Es sei daran erinnert, dass das Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ bei vorsichtiger Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat neben Ameisensäure entsteht. Das Chitenin habe ich in derselben Art dargestellt, wie es in der schon citirten Mittheilung beschrieben steht.

Seinen Eigenschaften sei zugefügt, dass der Schmelzpunkt, der gleichzeitig Zersetzungspunkt ist, von der Schnelligkeit, mit der das Bad erwärmt wird, abhängt, und bei langsamem Erhitzen viel niedriger, meist um 265, mitunter auch 240, und nur bei sehr raschem Erhitzen bei 286 uncorr. gefunden wird. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Alkaloid enthält meist eine Verunreinigung, die die leichte Trübung der Lösungen verursacht, alle Filter passirt, aber leicht zu entfernen ist, wenn man in mässiger Wärme in Ammoniak löst, die klar filtrirte Lösung mit Kohlendioxyd füllt und den Process wiederholt.

Phenylhydrazin wirkt auf Chitenin nicht ein, sowohl die Fischer'sche Mischung als auch reines Phenylhydrazin bei erhöhtem Druck lassen es vollständig unverändert.

---

[1] Diese Sitzungsber. II. Abth., Bd. 84. S. 626.

[2] „ „ „ „ Bd. 80. Juliheft.

Essigsäureanhydrid und Chloracetyl wirken ein. Das mit letzterem Reagens erhaltene Einwirkungsproduct ist das amorphe Chlorhydrat einer amorphen, in Kalilauge nicht löslichen Base, deren Chloroplatinat gleichfalls nicht krystallisirt und durch fractionirte Fällung erzeugt ein gelbrothes Pulver, nicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure löslich, vorstellt.

Bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert es 5·55 Proc. H_2O.

0·2484 *g* Trockensubstanz gaben 0·2881 *g* Co_2, 0.0756 *g* H_2O und 0·0626 *g* Pt.

Gefunden	Berechne für $C_{19}H_2(C_2H_3O)N_2O_4H_2PtCl_6$
C..31·63	31·73
H.. 3·38	3·27
Pt..25·20	24·59

Der Trockenverlust entspricht einem Krystallwassergehalt von $2^1/_2$ Mol. für welche sich 5.36 Proc. berechnen.

Mit Natriumamalgam in verdünnt schwefelsaurer Lösung behandelt, nimmt das Chitenin Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine amorphe in Wasser spielend leicht, in Alkohol nicht lösliche Base, deren Lösungen intensiv gelb gefärbt sind, die aber kein einfaches Additionsproduct ist. Ebenso schwer verständlich blieb die Zusammensetzung des gleichfalls amorphen Productes, das die Behandlung mit Jodäthyl und Kalilauge liefert.

Durch Erhitzen (19 Stunden auf 100°) von Chitenin mit dem 15fachen Gewicht bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure schwieriger lösliches Salz, das weisse Nädelchen bildet.

Es enthällt Krystallwasser, das bei 120° völlig entweicht.

0.3001 *g* Trockensubstanz gaben 0.4896 *g* Co_2 und 0.1334 *g* H_2O
0.2956 *g* „ „ 0.2220 *g* Ag. Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_4(HBr)_2$
C..44·48	45·23
H.. 4·93	4·76
Br. 31·95	31·74

0·3131 *g* lufttrockene Verbindung verloren bis 120°: 0·0131 *g*.
0·3104 *g* „ „ „ „ „ 0·0126 „

	Gefunden		Berechnet für $1 H_2O$	Berechnet für $1\frac{1}{2} H_2O$
H_2O	4·15	4·05	3·44	5·08

Natriumcarbonat scheidet aus dem Salz ein Krystallpulver ab, das den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Chitenins besitzt.

Oxydation des Chitenins.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, greift Kaliumpermanganat das Cinchotenin schwierig an, lässt auch bei energischer Behandlung beträchtliche Mengen ganz unverändert, und liefert Oxydationsproducte, die schwer zu reinigen und krystallisirt zu erhalten sind. Beim Chitenin war ein besserer Erfolg wenig wahrscheinlich, darum wurde vonvorneherein zur weiteren Spaltung Chromsäure verwendet.

Auf zehn Theile lufttrockenes Chitenin, die mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser gelöst sind, verwendet man eine Lösung von 20 *g* Chromsäure in 40 Wasser, die man unter Kochen portionenweise zusetzt; unter lebhafter Kohlensäureentwicklung tritt nach etwa $1^1/_2$ stündigem Kochen fast Reingrünfärbung ein. Der letzte Rest Chromsäure wird durch Schwefeldioxyd reduzirt. Die Oxydationsflüssigkeit enthält flüchtige Säuren nur in Spuren, an Äther gibt sie nur etwas Chininsäure ab, beim Destilliren im Dampfstrome geht ein weisser krystallisirter Körper in Form wolliger Fäden über, dessen Menge aber nicht einmal für die flüchtigste Untersuchung genügte.

Die Verarbeitung der grünen Lösung erfolgt zunächst am einfachsten derart, wie ich es für die Gewinnung der Chininsäure vorgeschrieben habe, das ist durch Eingiessen in stark überschüssige Kalilauge, Fällung des Chromhydroxydes durch Kochen und Abscheidung des Kaliumsulfate[1] aus den mit Schwefelsäure neutralisirten Filtraten und Waschwässern durch Auskrystallisiren und schliesslich vermittelst Alkohol.

[1] Das Kaliumsulfat enthielt organische Substanz, die durch Kochen mit Alkohol nicht zu entfernen, schliesslich als unverändertes Chitenin zu erkennen war.



Aus den in Alkohol gelöst gebliebenen organischen Kalisalzen fiel auf Zusatz von der eben nöthigen Menge von Kupfervitriol (ein Überschuss löst) ein grünes Kupfersalz A aus. Das Filtrat von diesem mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft scheidet neuerdings Kaliumsulfat und neben diesem kleine Mengen von Chininsäure ab. Die Mutterlauge dieser Krystallisation ist durch Ansäuren mit Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol von Kali befreit, dann durch Kochen mit Barymhydroxyd in das Barytsalz übergeführt worden, und letzteres das in starkem Alkohol unlöslich ist, durch wiederholtes Ausfällen aus wässriger Lösung, und durch analoge Behandlung der aus den alkoholischen Flüssigkeiten beim Eindampfen zurückbleibenden Fractionen von einer kleinen Menge eines alkohollöslichen Körpers B getrennt werden.

Das in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliche Barytsalz habe ich in das Bleisalz verwandelt, das dieselbe Löslichkeit besitzt, dieses nochmals durch Ausfällen aus wässriger Lösung vermittelst Alkohol wiederholt gereinigt und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene amorphe Syrup C krystallisirte in keiner Weise.

Das Kupfersalz A ist ein Gemisch von Salzen der Chininsäure und der Tricarbopyridinsäure. Nach dem Lösen in Salzsäure, Ausfüllen mit Schwefelwasserstoff und starkem Concentriren scheidet sich erstere als Salzsäureverbindung ab, die in bekannter Weise gereinigt und dann mit Wasser zerlegt, reine Chininsäure abspaltet, die alle charakteristischen Eigenschaften besitzt.

Eine Elementaranalyse bestätigte zum Überflusse die Identität mit Chininsäure.

0·1731 *g* bei 100° getrocknet, geben 0·4115 *g* CO_2 und 0·0770 *g* H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C..64·81	65·02
H.. 5·02	4·43

Die braune Mutterlauge des Chininsäure-Chlorhydrates mit Bleicarbonat gekocht, liefert neben Bleichlorid ein in kaltem Wasser sehr schwierig lösliches organisches Bleisalz. Die aus dem Gemisch mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure

krystallisirt allmälig in wenig gefärbten Blättern, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos werden und nach allen Eigenschaften mit der Tricarbopyridinsäure identisch ist, die durch Oxydation von Chinaalkaloiden und einigen ihrer Spaltungsproducte dargestellt wurde.

0·2365 g verloren bei 100°: 0·0281 g H_2O und gaben dann 0·3458 g CO_2 und 0·0501 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$
C..45·25	45·49
H.. 2·67	2·37
	Berechnet für $1\frac{1}{2} H_2O$
H_2O 11·88	11·34

Die alkohollösliche Fraction B enthält kleine Mengen Chininsäure, sowie der unter C beschriebenen Säure, ausserdem eine Substanz, die ein schwer lösliches Golddoppelsalz gibt, sie war aber im ganzen zu gering, um eine genauere Untersuchung zu gestatten.

Der Syrup C beträgt etwa 25 Procent vom Gewichte des oxydirten Chitenins. Der Hauptbestandtheil desselben wird krystallisirt erhalten, wenn der Syrup warm mit etwas concentrirter Salzsäure verrieben und nach dem Erkalten ein Stäubchen vom Chlorhydrat der Cincholoiponsäure aus Cinchonin eingeworfen wird. Die Krystallisation ist bei sehr grosser Concentration langsamer als bei geringerer, im ersteren Falle liefert sie kleine Krystalle, von denen die Mutterlauge auch beim Absaugen schwer zu trennen ist, im letzteren gut ausgebildete Prismen oder Tafeln, von denen leicht abgegossen werden kann.

Die Mutterlauge gibt beim Stehen über Schwefelsäure noch eine zweite Krystallisation, die mit der ersten identisch ist, weitere Anschüsse entstehen, wenn man die nicht mehr krystallisirenden Laugen wieder in das Bleisalz verwandelt dieses, nochmals durch häufiges Ausfällen mit Alkohol reinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und wie früher beschrieben, in die Salzsäureverbindung verwandelt.

Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr leicht, ebenso in Alkohol löslich, schwieriger in Salzsäure, am wenigsten in einem

Gemisch von gleichen Raumtheilen Alkohol und concentrirter Salzsäure, mit welchem sie fast ohne Verlust gewaschen werden können.

Die Substanz ist chlorhältig, krystallwasserfrei und schmilzt bei 193—194° unter Gasentwicklung.

0·1494 g gaben 0·2355 g CO_2 und 0·0806 g H_2O
0·1103 g „ 0·0712 g AgCl

Gefunden	Berechnet für $C_8 H_{13} NO_4 HCl$
C....42·88	42·95
H.... 5·99	6·26
Cl...15·88	15·88

Zusammensetzung und Eigenschaften sind also gleich wie beim Chlorhydrat der Cincholoiponsäure.

Auch die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene freie Säure ist chemisch völlig identisch mit der Cincholoiponsäure.

Die Abscheidung geschah durch Zufügen von etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd und Ausfällen des Silberüberschusses mit sehr verdünnter Salzsäure, was bei einiger Geduld das beste Verfahren ist.

Das Filtrat von Chlorsilber bis zur Consistenz eines dünnen Syrups gedampft, scheidet in der Regel schon nach wenig Stunden grosse verwachsene Krystalle der freien Säure aus.

Wenn aber, wie einmal infolge eines Versehens geschah, die Lösung am Wasserbade trocken dampft und noch einige Zeit darüber heiss steht, krystallisirt die Säure nicht. Alkohol fällt sie aus der wässrigen Lösung amorph aus und alle Versuche Krystallisation anzuregen, scheiterten. Selbst nach dem Lösen in Salzsäure blieb die Substanz amorph und erst nach einigen Wochen, als Krystalle des Chlorhydrates eingeführt wurden, begann allmälig Krystallisation, bis nach weiterem langen Stehen der Schaaleninhalt völlig erstarrte.

Diese Thatsache ist wohl geeignet zu erklären, warum so viele der früheren Versuche, die Cincholoiponsäure und ihr Chlorhydrat zum Krystallisiren zu bringen, gescheitert sind.

Die krystallisirte Säure ist von der aus Cinchonin dargestellten nicht zu unterscheiden, in Wasser ebenso leicht löslich

wie diese; absoluter Alkohol löst sie gar nicht, und aus sehr concentrirter wässriger Lösung fällt sie auf Zusatz von Weingeist aus; dasselbe Verhalten zeigt auch die Substanz aus Cinchonin.

Der Schmelzpunkt beider Säuren ist identisch, er wurde mit wiederhollt umkrystallisirter Substanz etwas höher als früher gefunden, nämlich mit 126—127 bei der wasserhältigen und mit 225—226 bei der wasserfreien Verbindung.

0·2038 *g* lufttrockene Substanz verloren bis 125° getrocknet 0.0172*gr* H_2O.

0·1866*g* Trockensubstanz gaben 0·3524*g* CO_2 und 0·1202*g* H_2O.

Berechnet für $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O....8·77	8.44

Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$	Gefunden
C....51·33	51·51
H.... 6·95	7·15

Die freie Säure eignet sich trotz der Grösse ihrer Krystalle nicht für eine krystallographische Untersuchung. Dafür hat Herr K. Lippitsch ihr Chlorhydrat untersuchen und dabei völlige Übereinstimmung mit den Formen des Cincholoiponchlorhydrates beobachten können.

Von besonderem Interesse war die Prüfung des optischen Drehungsvermögens der Cincholoiponsäure aus Chitenin, und deren Salzsäureverbindung.

Da Chinin und Cinchonin entgegengesetzt drehen, konnten ihre Spaltungsproducte bei chemischer Identität optisch doch verschieden sein.

In allen Fällen wurden 4 *g* Substanz mit Wasser auf 100 Cubikcentimeter gebracht, l war 200*mm*, die Temperatur mit Ausnahme eines Falles, wo sie besonders angeführt ist, 20°.

Drehungsvermögen von $C_8H_{13}NO_4HCl$:

1. Aus Cinchonin: $\alpha = +3° 1'$
2. Aus Chitenin: (t = 23°) $\alpha = +2°43'$

Drehungsvermögen von $C_9H_{13}NO_4 + H_2O$:

1. Aus Cinchonin: $\alpha = + 2°24'$
2. Aus Chitenin: $\alpha = + 2°25'$

Das optische Drehungsvermögen der Substanzen aus Chinin und Cinchonin ist nicht nur der Richtung sondern auch der Grösse nach gleich, beide Alkaloide spalten aus ihrer „zweiten Hälfte“ ein und dieselbe Säure ab, müssen also auch in der „zweiten Hälfte“ sehr ähnlich constituirt sein.

Im zweiten Abschnitt dieser Mittheilung wird die Beziehung zwischen Chinin und Cinchonin noch berührt werden, hier sei zugefügt, dass die Gewinnung der Cincholoiponsäure aus Chitenin verschiedentlich vereinfacht werden kann.

Erstlich ist es ganz überflüssig das Chitenin zu isoliren, man kann also nach Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat, die Filtrate von Braunstein, welche das Chitenin in Lösung halten, direct mit Chromsäure oxydiren, zweitens vereinfacht sich die Abscheidung des Bleisalzes der Cincholoiponsäure, wenn man auf die leichte Isolirung der mit entstandenen Chininsäure und Pyridintricarbonsäure verzichtet.

Nach folgendem Verfahren ist in wenig Tagen krystallisirte Cincholoiponsäure zu beschaffen:

55 *g* käufliches Chininsulfat löst man mit 30 *g* conc. H_2SO_4 in 500 Wasser, fügt zu je 100 Cubikcentimeter dieser Lösung unter Abkühlung 380 Cubikcentimeter einer vierprocentigen Chamäleonlösung und dampft die Filtrate und Waschwässer von Braunstein auf etwa 1·5 Liter. Die so concentrirte Chiteninlösung wird bei Wasserbadwärme portionenweise mit der Lösung von 80 *g* CrO_3 und der äquivalenten Menge concentrirter Schwefelsäure oxydirt. Nach völliger Reduction der Chromsäure scheidet man das Chrom durch Eingiessen in überschüssige Kalilauge und Kochen ab, neutralisirt mit Schwefelsäure, lässt das Kaliumsulfat möglichst auskrystallisiren, vermischt die braune Mutterlauge des Sulfates mit dem mehrfachen Volum Alkohol und fügt unter heftigem Schütteln concentrirte Schwefelsäure zu, bis die durch Alkohol entstandene breiige Fällung weiss und krystallinisch geworden ist. Die alkoholische Lösung, die alle organischen Säuren enthält, befreit man von Alkohol, kocht mit über-

schüssigem Bleicarbonat, filtrirt und engt auf einen kleinen Rest ein. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz, durch drei bis viermaliges Ausfällen mit Alkohol gereinigt und von mitniedergeschlagenen wasserunlöslichen Salzen befreit, gibt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Salzsäure vermischt, zum Syrup concentrirt beim Einsäen augenblicklich Krystalle des Chlorhydrates der Cincholoiponsäure.

Die erste Krystallisation beträgt 4 bis 5*g*, weitere Mengen sind aus den Mutterlaugen, sowie aus den Fractionen des Bleisalzes, die bei der Reinigung in Alkohol gelöst bleiben, darstellbar.

Das beschriebene Verfahren ist auch zur Darstellung der Cincholoiponsäure aus Cinchonin zu empfehlen.

Wie eingangs erwähnt ist, habe ich bei directer Oxydation des Chinins mit Chromsäure neben einer Säure, die ebenso amorph blieb wie alle ihre Salze, und die zweifellos nichts anderes als Cincholoiponsäure war, einen in Alkohol löslichen Antheil erhalten, der ebenso wie die analoge Fraction aus Cinchonin mit Basen sich nicht verbindet.

Schon vor vielen Jahren gelang es aus demselben Goldverbindungen darzustellen und von amorphen und schwerlöslichen Golddoppelsalzen ein leichter lösliches krystallisirtes Doppelsalz zu trennen, das, nach vorsichtiger Reinigung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, ein prächtig krystallisirtes Chlorhydrat geliefert hat.

Diese Beobachtung hat auf die seinerzeit beschriebene Darstellung des Cincholoipons aus Cinchonin geführt.

Neuerliche Versuche, letzteres aus Cinchonin leichter zu beschaffen, haben wieder die Untersuchung des krystallisirten Salzes aus Chinin erleichtert.

Wird nämlich der in der Abhandlung über Cinchonin mit B bezeichnete alkohollösliche Syrup in etwa der dreifachen Menge Wasser gelöst und heiss mit gepulvertem Quecksilberchlorid vermischt, so löst sich letzteres ausserordentlich leicht und es fallen pflasterähnliche Doppelverbindungen aus. Die Fällung ist beendet, wenn etwa das zwei- und einhalbfache vom Syrupgewicht eingetragen ist. Bei abgestufter Fällung beobachtet man, dass die ersten Fällungen vorwiegend amorphe und in Wasser sowie sehr verdünnter Salzsäure schwerlösliche Salze,

die letzten leichter lösliche Verbindungen enthalten, die durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Wasser, besser in sehr verdünnter Salzsäure, Eindampfen und Wiederlösen von amorphen Producten befreit werden und endlich Krystalle ansetzen, die durch Absaugen, Waschen mit Quecksilberchlorid, das wenig Salzsäure enthält und Aufstreichen auf poröses Porzellan von der zähen Mutterlauge befreit werden können. Nach diesem hier bloss im Principe angedeuteten, in Wirklichkeit sehr schleppenden und verlustreichen Verfahren erhält man die Verbindung in Krystalkörnern, die in ziemlich reinem Zustand etwa um 145° schmelzen, sich in heissem Wasser unter vorhergehendem Schmelzen lösen, beim Erkalten verunreinigende Doppelsalze als Harz oder sandige Krystalle absetzen, und deren Lösung dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft häufig direct immer nach dem Einsäen Krystalle des Cincholoiponchlorhydrates abscheiden.

Mit Hilfe dieser Vorschrift gelang es aus dem früher erwähnten harzigen Goldsalze aus Chinin neuerliche Quantitäten eines krystallisirenden Salzes zu beschaffen und ebenso aus Resten des alkohollöslichen Syrups, die durch verschiedene andere Operationen von den unlöslichen Salzen der Cincholoiponsäure abgeschieden worden waren.

Alle besassen denselben Schmelzpunkt und auch sonst gleiche Eigenschaften, sie wurden deshalb vereinigt und wiederholt aus Salzsäure umkrystallisirt. So entstanden ungefärbte flächenreiche, dicke Körner, die wasserfrei sind, und denselben Chlorgehalt zeigen wie das Chlorhydrat des Cincholoipons.

0.2036 *g* bei 100° getrocknet lieferten 0.1400 *g* AgCl

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.00	17.10

Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Übereinstimmung nicht zufällig ist, sondern dass thatsächlich Cincholoipon vorliegt.

Beim Kochen mit Essigsäureanchydrid entstand eine gut krystallisirte Acetverbindung, die in Form und Löslichkeit von jener aus Cincholoipon nicht zu unterscheiden ist, ebenfalls bei 122 bis 123 schmilzt und kohlensaures Natron zerlegt.

Das Chlorhydrat kann gleichfalls mit Salpetersäure eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen und gibt mit Goldchlorid eine augenblicklich erstarrende ölige Fällung, die aus Wasser krystallisirt, in den Blättchen anschiesst, die das Cincholoipon-Doppelsalz charakterisiren, und auch bei 203° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2705 *g* gaben 0·2128 *g* CO_2 und 0·1026 *g* Au.

Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Gefunden	Berechnet
C..21·45	21·18
Au 37·93	38·43

Die Menge des Chlorhydrates, die ich isolirte, war eine ziemlich geringe, an reiner Substanz im ganzen etwa 1 *g*. Desshalb ist dem Einwand, jenes entstamme nicht dem Chinin, sondern einer Verunreinigung des Ausgangsmateriales, direct schwer entgegenzutreten, umso mehr als ich nicht im Stande bin, anzugeben, welcher Chininmenge die Syrupreste, die verarbeitet wurden, äquivalent sind.

Da aber in allen Syrupfractionen das Cincholoipon nachzuweisen war und sich überdies gezeigt hat, dass die Ausbeuten beim Chininsyrup ganz gleich gross sind wie beim Cinchoninsyrup, wenn die Verarbeitung der Quecksilbersalze ganz gleichförmig erfolgt, so verliert die berührte Einwendung an Gewicht, und es liegt kein Grund vor, das Cincholoipon als Spaltungsproduct des Chinins anzuzweifeln.

Damit ist nun festgestellt, dass die „zweite Hälfte“ vom Chinin dieselbe Constitution hat, wie die des Cinchonins. Der chemische Unterschied beider Alkaloide reducirt sich vorläufig auf jene Differenz, die schon seit längerer Zeit erkannt ist, nämlich dass das Chinin ein Derivat des Para-methoxychinolins, das Cinchonin ein Abkömmling des Chinolins ist.

Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, dass die Verknüpfung beider Hälften in den zwei Alkaloiden auch noch verschieden sein kann, weiss man über diese doch so wenig, dass selbst Vermuthungen zu viel wären.

Zweifellos aber ist, dass die weitere Erkenntnis des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure auch für die Constitution des Chinins von Wichtigkeit sein wird.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(III. Mittheilung.)

Das Cinchonidin

von

phil. cand. **Hans Schniderschitsch.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die isomeren Chinaalkaloide Cinchonin und Cinchonidin haben nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch eine Reihe anderer Eigenschaften gemein. Beide geben die bekannte Chininreaction mit Chlor und Ammoniak nicht, die Auflösungen ihrer sauren Salze zeigen keine Fluorescenz.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat spalten beide Ameisensäure ab, und gehen in Körper der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_3$, das Cinchotenin und Cinchotenidin über. Beide enthalten ein durch Acetyl ersetzbares Wasserstoffatom.

Energisch mit Chromsäure oxydirt, geben sie Cinchoninsäure und ist in Folge dieses Zerfalles für beide Alkaloide sicher, dass sie Chinolinderivate sind, dass ihr Sauerstoff nicht im Chinolinkerne sitzt, dafür das durch Acetyl erstetzbare H-atom, nach Hesse Hydroxylwasserstoff, in dem nicht Cinchoninsäure liefernden Theil ihres Molecüls, der dem Vorschlage von Skraup gemäss, kurz die zweite Hälfte genannt wird, gebunden sein muss.

Auch das Verhalten gegen Alkyljodide zeigt keinerlei Abweichung, so dass der Unterschied in der Constitution des Cinchonins und des Cinchonidins noch in keiner Weise angedeutet ist.

Nach den Untersuchungen von Comstock und Königs kann derselbe auf keinen Fall beträchtlich sein, da es den genannten Forschern gelungen ist, aus Cinchonidin dasselbe Cinchoniden zu gewinnen, das sie durch ganz analoge Processe aus dem Cinchonin dargestellt haben. Auf jeden Fall erscheint es aber nothwendig, die von Skraup kürzlich[1] auf einem ganz anderen Wege beim Cinchonin gemachten Beobachtungen auch auf das Cinchonidin auszudehnen, umsomehr als die Resultate von Comstock und Königs bis heute mit jenen von Skraup nicht in klaren Zusammenhang zu bringen sind.

Der von letzterem betretene Weg bot auch die Möglichkeit, den optischen Verhältnissen bei den Chinaalkaloiden näher zu rücken, da die von ihm erhaltenen Spaltungsproducte aus Cinchonin optisch drehungsfähig sind, und es von grossem Interesse war, festzustellen, ob und wie die analogen Zerfallsproducte des Cinchonidins drehen, welch letzteres bekanntlich das circularpolarisirte Licht dem Cinchonin entgegengesetzt ablenkt.

Reinigung des Cinchonidins.

Von Tromsdorf bezogenes Cinchonidinsulfat, welches durch die Chininreaction mit Schwefelsäure sich stark chininhaltig erwies — Cinchonidin gibt mit Schwefelsäure keine Fluorescenz — wurde in heissem Wasser gelöst und die Base mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren zeigte eine in verdünnter Schwefelsäure gelöste Probe nur mehr sehr leichte Fluorescenz. Auf völlige Beseitigung der anhaftenden Spuren von Chinin wurde verzichtet.

Der Schmelzpunkt der Base lag bei 201—203° also etwas tiefer, als für ganz reine Substanz in der Literatur angegeben ist.

Die Verbrennung der bei 100—110° getrockneten Substanz wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2090 *g* Substanz lieferten 0·5940 *g* CO_2 und 0·1475 *g* H_2O.

[1] Wien. Monatshefte 1888.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77·51	77·55
H	7·83	7·58

Zur weiteren Prüfung wurden etwa 3 *g* des umkrystallisirten Cinchonidins in 100 *ccm* kochendem Wasser suspendirt, kochend vorsichtig solange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis fast alles Alkaloid gelöst war, abfiltrirt, sehr schwach angesäuert und zur Krystallisation gedampft. Es schied sich beim Stehen eine ziemlich voluminöse — für das Cinchonidinsulfat charakteristische — Krystallmasse aus. Das Product wurde von der Mutterlauge befreit, ein Theil desselben wieder in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Auch von diesem so gereinigten Cinchonidin habe ich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bestimmt und die Elementaranalyse ausgeführt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 202—203° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·1960 *g* Substanz lieferten 0·5563 *g* CO_2 und 0·1390 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77·40	77·55
H	7·87	7·58

Oxydation des Cinchonidins.

Skraup hat bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure neben Cinchoninsäure einen sauren Syrup erhalten, dessen Zerlegung nur mit grosser Mühe gelingt.

Weit leichter kommt man zum Ziel, wenn man nicht vom Cinchonin selbst, sondern von dessen primären Oxydationsproducte, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, dem Cinchotenin $C_{18}H_{22}N_2O_3$ ausgeht.

Man kann so, indem man die von Skraup für das Chitenin[1] empfohlenen Verhältnisse einhält, unschwer Cincholoiponsäure krystallisirt erhalten.

Bei einem Vorversuche mit 2 *g* Cinchotenidin, die ich von Herrn Prof. Skraup erhalten, zeigte sich, dass dessen Oxydation

[1] Wien. Monatshefte, dieses Heft.

mit Chromsäure gleichfalls ein schön krystallisirtes Product liefert.

Bei der Oxydation im grossen bin ich insoferne anders vorgegangen, als ich nicht reines Cinchotenidin darstellte, sondern die Lösung, die dasselbe enthielt, direct mit Chromsäure behandelte.

Ich verfuhr im wesentlichen wie folgt:

Von dem wiederholt umkrystallisirten Cinchonidin wurden 200 *g* mit 140 *g* Schwefelsäure in Wasser gelöst, im Messkolben auf 2 Liter verdünnt und je 100 *ccm* dieser Lösung mit 335 *ccm* einer 4% Permanganatlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren versetzt, wobei die Chamäleonlösung erst dann wieder hinzugegeben wurde, wenn die röthliche Färbung verschwunden war.

Um Erwärmung zu vermeiden, wurde der die Cinchonidinlösung fassende emaillirte Topf mit Eis umgeben und in die Lösung selbst Eis eingetragen.

Die schmutzigbraunen oxydirten Flüssigkeiten wurden in einem hohen Glascylinder vereinigt, nach längerem Stehen vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat mittelst eines Hebers abgezogen; der Niederschlag selbst wurde noch sorgfältig gewaschen und gepresst, die vereinigten Lösungen sodann auf etwa drei Liter eingedampft.

Diese Lösung wurde nun in einer Schale am Dampfbade nach und nach mit kleinen Portionen der schwefelsauren Chromsäurelösung versetzt (380 *g* Chromsäure, 3·5 *l* Wasser, 570 *g* Schwefelsäure) und eine neue Quantität dann erst wieder zugefügt, bis die braungrüne Färbung in eine rein smaragdgrüne übergegangen war. Zuerst ging dies ziemlich rasch, gegen das Ende immer langsamer, so dass ich schliesslich dazu etwa $1^1/_2$ Tage brauchte. Beim Zusatze des letzten Restes der Chromsäurelösung wollte die bräunliche Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwinden, so dass ich den Überschuss der Chromsäure durch Einleiten von schwefliger Säure zerstören musste.

Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Erwärmen vertrieben, die nun schön grüne Flüssigkeit sodann abkühlen gelassen und in eine 10%ige Lösung von 1600 *g* Kalihydrat im dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren eingegossen.

Das Fällen des Chromhydroxyd durch Kochen habe ich in einem grossen Kupferkessel vorgenommen, darauf mit sehr viel Wasser verdünnt und solange weiter gekocht, bis sich der Niederschlag beim Erkalten schön absetzte, was nach 2—2$^1/_2$ stündigem Kochen eingetreten ist. Die überstehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag nochmals mit Wasser aufgekocht und durch sorgfältiges Waschen und Abpressen von der kalischen Flüssigkeit möglichst vollständig getrennt.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen neutral gemacht, dann eingedampft und das abgeschiedene schwefelsaure Kali durch wiederholtes Abgiessen getrennt. Als die auf etwa 1$^1/_2$ Liter eingedampfte Lösung nur mehr wenig Kaliumsulfat abschied, wurde sie mit etwa dem drei bis vierfachen Volumen 90—95$^0/_0$ Alkohol übergossen und unter Schütteln solange concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis das anfänglich abgeschiedene teigige Kalisalz vollständig in krystallinisches Kaliumsulfat umgewandelt war, die organischen Säuren sich also vollständig in Lösung befanden.

Die alkoholische Lösung wurde abgesaugt, der Salzrückstand mit 80$^0/_0$ Alkohol gewaschen — das Kaliumsulfat enthielt nur mehr Spuren organischer Substanz — und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten abdestillirt.

Der Rückstand von der Alkoholdestillation noch etwas eingedampft, schied beim Erkalten feine, gelbe Nadeln *(A)* aus, welche von der braunen Mutterlauge *(B)* — deren weitere Untersuchung später beschrieben werden soll — getrennt wurden.

Untersuchung der Krystalle *A*.

Die Krystalle wurden aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt und nach nochmaligem Krystallisiren unter Zusatz von Thierkohle in Form schöner, weisser, seidenglänzender Nadeln erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Elementaranalyse im offenen Rohre unterworfen:

0·1740 *g* Substanz gaben 0·4416 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69·21	69·36
H	4·37	4·04

Das erhaltene Resultat stimmt genau mit den berechneten Procentzahlen für die Cinchoninsäure überein, welche ich ja auch zu erwarten hatte. Zur grösseren Sicherheit habe ich auch das Kupfersalz der Cinchoninsäure dargestellt.

Einen kleinen Theil der Nadeln löste ich in kochendem Wasser auf und versetzte die Lösung mit einer gesättigten Kupferacetatlösung.

Es entstand ein schön dunkel veilchenblauer Niederschlag.

0·5007 *g* Substanz lieferten 0·9634 Cu O = 0·7682 Cu.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$
Cu	15·34	15·47

Die Säure wurde in beiden von Weidel[1] angegebenen, und später von Skraup[2] beschriebenen Modificationen erhalten. Die erste schon erwähnte, in feinen Nadeln krystallisirende, die nach Skraup 1 Molecül Krystallwasser enthält, erhielt ich meistens beim Erkalten concentrirter wässriger Lösungen; die zweite, indem ich einen Theil der in Nadeln krystallisirten Cinchoninsäure in heissem Wasser suspendirte, unter Kochen Salzsäure bis zur eben eintretenden Lösung hinzugab und darauf mit soviel Wasser verdünnte, dass beim raschen Erkalten die Cinchoninsäure eben ausfiel. Es entstanden dann beim langsamen Abkühlen derbe Prismen, welche den von Weidel angegebenen Krystallwassergehalt hatten:

1·8527 *g* Substanz gaben 0·3200 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+H_2O$
H_2O	17·27	17·22

[1] Annalen 173, 84.
[2] Annalen 201, 301.

Untersuchung der Lösung *B*.

Das Filtrat *B* wurde kochend solange mit Bleicarbonat versetzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, hierauf noch einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen und das Filtrat auf einen kleinen Rest abgedampft, welcher sodann in einer Flasche mit 90—95$^0/_0$ Alkohol versetzt wurde.

Durch heftiges Schütteln setzte sich an den Gefässwänden ein in Alkohol unlösliches Bleisalz ab, während die übrigen organischen Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst blieben. Ich wiederholte diese Operationen einigemale, indem ich sowohl das ausgeschiedene Bleisalz wieder in heissem Wasser löste und mit Alkohol fällte, als auch die alkoholische Lösung abdampfte, respective den Alkohol abdestillirte und den Rückstand nochmals mit 90—95$^0/_0$ Alkohol versetzte.

Auf diese Art dürfte wohl das ganze in Alkohol unlösliche Bleisalz abgeschieden worden sein. Dieses wurde sodann in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom ausgefallenen Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure soweit eingedampft, bis sie in der Wärme eben noch dünnflüssig war. Durch Einwerfen eines Krystalles des Chlorhydrates der Cincholoiponsäure, die Herr Prof. Skraup aus dem Cinchonin durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt hat, erhielt ich schon nach verhältnismässig kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation, ungefähr 18 *g*. Die Mutterlauge, die auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf einen kleinen Rest gedampft, nochmals mit Bleicarbonat gesättigt, das erhaltene wasserlösliche Bleisalz durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol gereinigt, dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Salzsäure eingedampft. So erhielt ich noch 4 *g*, während etwa 20 *g* eines dicken Syrups übrig blieben, der nicht weiter verarbeitet wurde. Die ganze Ausbeute betrug demnach 22 *g*, was mit Rücksicht auf die umständliche Darstellung nicht ungünstig zu nennen ist.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurden die Krystalle gereinigt und manche gelblich, die meisten schneeweiss, alle in quadratischen Tafeln, mitunter von ganz bedeutenden Dimensionen erhalten. So krystallisirten bei sehr ruhigem Eindunsten einmal Tafeln von 2 *cm* Kantenlänge.

Die Krystalle sind chlorhältig, verwittern nicht über Schwefelsäure, sind krystallwasserfrei, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in heissem Wasser spielend leicht löslich, etwas schwieriger in Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates ist ziemlich schwer genau zu bestimmen, weil dasselbe unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, er liegt bei 193—194° und ändert sich beim Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt, sie ergab folgendes Resultat:

0·2199 *g* Substanz lieferten 0·1388 AgCl = 0·03443 Cl.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
Cl	15·65	15·88

Die Elementaranalyse wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2212 *g* Substanz gaben 0·3480 *g* CO_2 und 0·1273 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
C	42·90	42·95
H	6·39	6·26

Einige sehr schön ausgebildete Krystalle des Chlorhydrats hat Herr cand. phil. Lippitsch gemessen und dabei auch krystallographisch die Identität des aus Cinchonidin gewonnenen, mit dem von Herrn Prof. Skraup aus Cinchonin dargestellten Chlorhydrat ausser Zweifel gestellt.

Die optische Untersuchung bot besonderes Interesse. Nachdem das rechtsdrehende Cinchonin ein rechtsdrehendes Spaltungsproduct, die Cincholoiponsäure liefert, war es nicht unmöglich, dass die Säure, bezüglich die Salzsäureverbindung derselben aus dem linksdrehenden Cinchonidin in entgegengesetzter Rich-

tung drehen könnte. Die krystallographische Untersuchung hat zwar keine Verschiedenheit erkennen lassen, doch war es ja denkbar, dass ähnliche Verhältnisse wie bei den Rechts- und Linksweinsäuren vorliegen, die unterscheidenden hemiedrischen Flächen aber an den gemessenen Krystallen entweder nicht oder viel zu undeutlich entwickelt sind. Hierüber musste eben die Feststellung des Drehungsvermögens Aufschluss geben.

Auch das Chlorhydrat aus Cinchonidin ist optisch activ, es ist ebenfalls rechtsdrehend wie die Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin.

Eine 4% wässrige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat bei $l = 2$ *dcm*, $d = 1{\cdot}0112$, $t = 20°$ eine Ablenkung von $+3°\ 13'$ woraus sich $[\alpha]_D$ mit 40·2° berechnet.

Die Ablenkung erfolgt also in demselben Sinne, wie bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin und auch der absolute Werth ist nur wenig verschieden.

Prof. Skraup theilte mir mit, dass er bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin für eine 4% wässrige Lösung bei $t = 20°$ eine Ablenkung von 3° 01′ gefunden hat.

Aus dem krystallisirten Chlorhydrat habe ich die freie Säure dargestellt.

Das Chlorhydrat wurde in der etwa 25—30fachen Menge Wasser gelöst und unter heftigem Schütteln allmählich Silberoxyd eingetragen. Die Zersetzung erfolgt genau so, wie es Skraup beschrieben hat,[1] anfangs entstehen dichte Niederschläge, bis in dem Augenblick, wo die Salzsäure vollständig gefällt ist, bei einem kleinen Überschuss von Silberoxyd eine Art Emulsion entsteht. Das gelöste Silber kann man, wie Skraup angibt, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen. Mir gelang dies ziemlich schwer; rascher und ohne die von Skraup empfohlene Anwendung von Bleicarbonat kam ich zum Ziel, als ich die noch etwas silberhaltige Lösung filtrirte, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff sättigte und einfach eindampfte, wobei sich das Schwefelsilber bald zusammenballte und nun leicht filtrirbar war.

---

[1] Monatshefte, IX, 1888, 783.

Das Filtrat wurde nun soweit eingedampft, dass es in der Wärme noch leicht beweglich blieb, und dann zur Krystallisation gestellt. Schon am nächsten Tage und ohne Anregung krystallisirten grosse Prismen aus.

Die lufttrockene Säure enthält 1 Molecül Krystallwasser und gibt dasselbe langsam bei 100—115°, rasch bei 120—125° ab, wobei sie namentlich, wenn man zu rasch erhitzt, sintert oder schmilzt und dann wieder erstarrt:

I. 0·2354 *g* Substanz gaben 0·2020 *g* H_2O.
II. 0·2132 *g* „ „ 0·1870 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$
I. H_2O	8·58	8·77
II. H_2O	8·77	8·77

Die lufttrockene Säure schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 126—127°, die zuvor bei 120—125° getrocknete, bei 221—222°.

Die Säure ist, wie Skraup angibt, in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser spielend leicht löslich; ich fand ausserdem, dass sie in verdünntem Alkohol schwierig, in absolutem fast nicht löslich ist.

Die Analyse wurde im offenen Rohre vorgenommen und lieferten

0·2152 *g* Substanz, die zuvor bei 120—125° getrocknet wurden, 0·4046 *g* CO_2 und 0·1405 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$
C	51·26	51·33
H	7·25	6·95

Die Cincholoiponsäure ist bisher auf ihr Drehungsvermögen nicht geprüft worden, ich fand sie optisch activ und zwar rechtsdrehend, aber etwas schwächer wie das Chlorhydrat.

Eine 4% wässrige Lösung zeigte im Wild'schen Apparate bei $l = 2$ *dcm*, $d = 1·0123$, $t = 20°$ eine Ablenkung von $+2° 25'$, woraus sich $[\alpha]_D$ mit 30·10' berechnet.

Prof. Skraup fand für die aus Cinchonin dargestellte Säure dasselbe Drehungsvermögen, nämlich — unter genau den von mir eingehaltenen Bedingungen — 2° 24′, so dass jeder Zweifel an der Identität der Producte aus Cinchonidin und Cinchonin schwinden muss.

Einwirkung von Jodäthyl auf die Cincholoiponsäure.

Jodäthyl wirkt nur schwer auf die Cincholoiponsäure ein. Es wurden 2 *g* der Säure mit 4 *g* Jodäthyl durch 2 Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbad auf 100° ewärmt. Ein grosser Theil der Säure blieb unverändert und ungelöst und wurde nochmals in gleicher Weise mit 4 *g* Jodäthyl erhitzt. Auch dann blieb noch eine Spur Säure ungelöst.

Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung und langem Stehen über Schwefelsäure, erhielt ich keine krystallisirten Producte, auch fielen durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Äther nur amorphe Körper aus, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die in Äther am leichtesten löslichen Fractionen schieden zwar Krystalle ab, die aber jodfrei und nach Schmelzpunkt, Ansehen und Löslichkeit unveränderte, vielleicht auch wiedergebildete Cincholoiponsäure waren.

Einwirkung von Benzolchlorid auf Cincholoiponsäure.

2 *g* der bei 115—125° getrockneten Säure wurden mit 4·5 *g* Benzoylchlorid durch 1½ Stunden im Ölbade auf 100° und nur kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Benzoylchlorids erhitzt. Schon bei 100° erfolgte klare Lösung, bei 199° trat Braunfärbung ein. Das die erkaltete Mischung enthaltende Kölbchen wurde mit Schnee gekühlt, und Eiswasser eingegossen. Von den zum Theile erstarrten Rückstande wurde die wässrige Lösung abgegossen und durch Auflösen desselben in heissem Wasser und wiederholtes Schütteln mit Äther, die als Nebenproduct enstandene Benzoësäure zu entfernen getrachtet.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft und über Schwefelsäure gestellt, woselbst sie allmählich ein schwerlösliches Öl abschied und endlich zu einem klaren Firniss eindunstete. Als

auch nach vielfachen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln keine Krystallbildung erzielt werden konnte, wurde das Product mit wenig heissem Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Es fiel ein grüner Niederschlag aus, der sorgfältig gewaschen, dann auf poröse Platten gestrichen und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die exsiccatortrockene Masse gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·1630 *g* Substanz lieferten 0·0415 *g* CuO, 0·2725 *g* CO_2 und 0·0618 *g* H_2O.

Aus diesen Daten berechnet sich keine einfache Formel, es ist aber, ähnlich wie bei der von Skraup untersuchten Acetylverbindung nachweisslich, dass die Basicität der Säure durch den Eintritt von Benzoyl gestiegen ist und lässt sich das Salz, angenommen dass die Benzoylcincholoiponsäure zweibasisch functionirt, als eine basische Verbindung der Zusammensetzung

$$(C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4)_3Cu_4(OH)_2 + 2H_2O$$

auffassen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4)_3Cu_4(OH)_2+2H_2O$
Cu	20·30	21·10
C	45·58	45·41
H	4·28	4·20

C.

Der bei der Ausfällung des Bleisalzes in Alkohol lösliche Theil, aus dem wie bereits erwähnt, durch wiederholtes Abdampfen und erneutes Behandeln mit Alkohol, alles in letzterem unlösliche Bleisalz, wie auch anorganisches Salz, das aus concentrirten Lösungen noch auskrystallisirte, abgeschieden worden war, wurde behufs weiterer Untersuchung mit Quecksilberchlorid behandelt.

Von dem reichlich ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltrirt und sowohl in das Filtrat (*a*), als auch in den in Wasser suspendirten Niederschlag (*b*) Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Lösungen wurden zur Krystallisation gedampft, aus dem orangegelb gefärbten

Filtrat des zerlegten Niederschlages fielen Krystalle aus, die nach ihrem Verhalten zu Wasser und zu Kupferacetat zweifellos das Chlorhydrat der Cinchoninsäure waren.

Auch das zerlegte Filtrat *a* schied nach dem Eindampfen feine Nadeln aus, die im wesentlichen Cinchoninsäure enthielten.

Ein drittes festes Product scheint demnach nicht zu entstehen.

Das Cinchotenidin zerfällt also der Hauptmenge nach in Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure, was durch die Formelgleichung

$$\underset{\text{Cinchotenidin}}{C_{18}H_{22}N_2O_3} + O_4 = \underset{\text{Cinchoninsäure}}{C_{10}H_7NO_2} + \underset{\text{Cincholoiponsäure}}{C_8H_{13}NO_4} + H_2O$$

ausgedrückt werden kann.

Schlussbemerkungen.

Durch die Darstellung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonidin ist der Unterschied zwischen der Constitution desselben und der des Cinchonins auf ein Minimum reducirt.

Wie beide Alkaloide einen Chinolinrest enthalten, der bei Oxydation in Cinchoninsäure übergeht, wie beide entweder bitertiäre oder tertiär-secundäre Basen sind, beide nur ein durch Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom haben, so enthalten sie auch noch ein und denselben Rest von 8 Kohlenstoffatomen, der in Cincholoiponsäure übergeht, die — wie bereits erwähnt — aller Wahrscheinlichkeit nach ein Piperidinderivat ist, demnach also in beiden genannten Alkaloiden ein Piperidinring an den Chinolinrest angelagert wäre.

Nachdem aus dem Cinchonidin ein 9 Kohlenstoffe enthaltendes Derivat jener Hälfte, die nicht in Cinchoninsäure übergeht, das dem Cincholoipon aus Cinchonin analog wäre, nicht dargestellt ist, und nach Art meiner Versuche bei demselben auch nicht erhofft werden konnte, ist ein totaler Vergleich allerdings noch nicht zulässig.

Immerhin ist aber neuerlich der Nachweis erbracht, dass die Constitution des Cinchonidins und Cinchonins äusserst grosse

Ähnlichkeit besitzt. Möglicherweise sind die constituirenden Atomgruppen in beiden Alkaloiden dieselben, und ist die Isomerie, wenn nicht gar eine bloss sogenannt physikalische, nur durch eine geringe Differenz in der Verknüpfung der beiden „Hälften" hervorgerufen.

Gelänge es aus dem Cinchonidin auch noch das Cincholoipon darzustellen, dann wäre die erwähnte Möglichkeit ausser Zweifel gestellt.

Zum Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Skraup, für die Unterstützung bei vorliegender Arbeit, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(IV. Mittheilung)

Das Chinidin

von

Dr. Julius Würstl.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Das Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, von Hesse Conchinin benannt, ist mit dem Chinin isomer. Es gibt mit Chlor und Ammoniak dieselbe Reaction wie Chinin, und ähnelt diesem auch durch die blaue Fluoreszenz, die seine saueren Salze in wässeriger Lösung zeigen. Im folgenden sollen jene Daten zusammengestellt werden, die für die Constitution des Chinidins Wichtigkeit haben.

Skraup[1] hat für Chinin und Chinidin nachgewiesen, dass beide Körper bei gelinder Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Ameisensäure nach der Gleichung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + O_4 = C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_2O_2$ Basen von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_4$ liefern, und schliesst hieraus auf eine besondere und gleichartige Stellung eines der 20 Kohlenstoffatome in den Muttersubstanzen, dessen leichtere Abspaltung die Bildung der Ameisensäure bedingt.

Chinin sowohl, als dessen primäres Oxydationsproduct, das Chitenin, liefern bei Oxydation mit Chromsäure: Chininsäure und einen saueren Syrup. Unter analogen Verhältnissen zeigt Chinidin dieselben Zerfallsproducte, das ist wieder Chininsäure und einen saueren Syrup, über den im Nachfolgenden noch eingehender die Rede sein soll.

---

[1] Annalen 199, 340—354.

Aus dieser Thatsache geht hervor, dass das Chinidin, ebenso wie das Chinin ein Derivat des P-Methoxy-Chinolins sein muss, da die Chininsäure die γ P.-Carbonsäure des letzteren ist.

Das Chinidin enthält also gerade wie das Chinin, und in derselben Stellung eine Methoxylgruppe, und ist der Chinolinring desselben in derselben Stellung mit dem anderen Theile des Moleküls verbunden, als es im Chinin der Fall ist.

Nach Hesse[1] lässt sich in das Chinidin gerade so wie in das Chinin ein Acetyl einführen, wonach das zweite Sauerstoffatom beider Alkaloide in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein kann. Ob dies nun der Fall ist oder nicht, jedenfalls zeigt das berührte gleichartige Verhalten beider Alkaloide eine neue Ähnlichkeit, und ist weiterhin sicher, dass das durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatom in beiden Basen nicht in dem Chininsäure liefernden Theile enthalten sein kann.

Nach all diesen Thatsachen ist der Constitutionsunterschied zwischen Chinin und Chinidin bis nun ganz unbekannt, und man wird ihn in jenem Theile ihres Moleküls zu suchen haben, der bei der Oxydation nicht in Chininsäure übergeht und der nach Skraup's Ansicht den früher erwähnten saueren Syrup liefert.

Für den „Chininsyrup“ hat Skraup[2] den Nachweis erbracht, dass er Cincholoipon und Cincholoiponsäure enthält, also dieselben Körper, die von ihm als Oxydationsproducte des Cinchonins beschrieben wurden.

Ich setzte mir die Aufgabe, die Natur des aus dem Chinidin entstehenden saueren Syrups, welcher wie ich noch einmal erwähne nur aus jenem Molekültheile entsteht, der nicht in Chininsäure übergeht, festzustellen.

Oxydation des Chinidins.

Es wurde Chinidinsulfat aus der Fabrik von Zimmer in Frankfurt verwendet, dessen Reinheit durch folgende Reactionen nachgewiesen worden ist. 0.50 *g* in 10 *cm* Wasser gelöst, wurden

[1] Annal. 205, 318.

[2] Siehe die zweitvorhergehende Abhandlung dieses Heftes.

mit dem gleichen Quantum von Jodkalium versetzt, und eine halbe Stunde stehen gelassen; das Filtrat vom abgeschiedenen jodwasserstoffsaueren Chinidin blieb auf Zusatz eines Tropfen Ammoniaks vollkommen klar. Ferner gab ein Gramm des Salzes mit 7 *cm* einer Mischung von Alkohol mit Chloroform im Raumverhältniss 1 zu 2, klare Lösung.[1]

Da nach der bisherigen Erfahrung Cinchonin und Chinin bei directer Oxydation mit Chromsäure die Spaltungsproducte in weit schwieriger trennbarer Mischung liefern, als wenn man zuerst mit Kaliumpermanganat die phenolartigen, primären Oxydationsproducte (Cinchotenin, Chitenin etc.) darstellt, und diese dann weiter mit Chromsäure oxydirt, bin ich in ähnlicher Art vorgegangen.

Dementsprechend löste ich 200*g* Chinidinum sulfuricum, die 154*g* Base enthalten, mit 130*g* concentrirter Schwefelsäure in Wasser auf einen Liter und führte die Oxydation mit 4% Chamäleonlösung in der Weise durch, dass zu je 50*cm* der schwefelsaueren Lösung 315*cm* des Permanganats tropfenweise unter Kühlung mit Eis zugefügt wurden. Die Oxydationsflüssigkeiten vom abgeschiedenen Braunstein durch Abziehen mit dem Heber, Aufkochen, Filtriren und Pressen getrennt, wurden dann im Wasserbade auf ungefähr $2^1/_2$ Liter eingeengt. Der bräunliche Schaleninhalt, der im wesentlichen Chitenidin enthalten muss, wurde behufs weiterer Oxydation allmälig mit einem Chrom-Schwefelsäuregemisch von 430*g* Chromsäure und 600*g* Schwefelsäure in $3^1/_2$ Liter Wasser versetzt.

Die auf Zusatz der ersten Partien eintretende braunrothe Farbe schlägt sehr rasch ins Smaragdgrüne um. Die Farbenänderung vollzieht sich bei den späteren Zugaben immer langsamer, bis sie endlich trotz mehrstündigem Erwärmen am Wasserbade nicht mehr auftritt. Der Verlauf der Oxydation ist also ganz so wie bei den anderen bisher untersuchten Chinabasen. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Alkohol wurde die vollständige Reduction der Chromsäure herbeigeführt. Die rein grüne Flüssigkeit ist in ganz derselben Weise, wie von Skraup angegeben, durch Eintragen in überschüssige Kalilauge von

---

[1] Hesse, Annal. 1876, 183.

Chrom befreit, durch Neutralisation und Eindampfen Kaliumsulfat abgeschieden, aus der alkoholischen Lösung der Kalisalze mit Schwefelsäure die organischen Säuren in Freiheit gesetzt, und durch Kochen mit Bleicarbonat in Bleisalze verwandelt worden. Die vom unlöslichen Bleisulfat, und überschüssigem Bleicarbonat getrennte Flüssigkeit schied, im Wasserbade eingedampft, beim Erkalten ein Bleisalz in Form eines dunklen pulverartigen Niederschlages (I) aus. Nach dessen Entfernung wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit viel kaltem Wasser aufgenommen, vom neuerdings entstehenden Niederschlage getrennt, abermals stark eingeengt, und diese Manipulation solange fortgesetzt, bis der erhaltene Syrup vollkommen wasserlöslich war, und auch beim längeren Stehen keine Trübung mehr eintrat. Das in Wasser lösliche Bleisalz bis zur dicken Syrupconsistenz eingeengt, wog etwa 60*g*. In 150*g* Wasser gelöst, und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, scheidet sich bei energischem Schütteln an den Wänden des Kolbens ein grünlichgelb gefärbtes Pflaster aus, das in Alkohol schwer, in Wasser mit Leichtigkeit löslich ist, und durch vier- bis fünfmalige Ausfällung mit Alkohol gereinigt wurde. Die genaue Beschreibung dieser Fraction siehe in Abschnitt II.

Die bei der Ausscheidung und Reinigung dieses Bleisalzes erhaltenen alkoholischen Lösungen lassen sich nach dem Eindampfen durch wiederholte Behandlung mit Alkohol zerlegen in kleine Mengen eines in diesem nicht löslichen Körpers, der identisch ist mit dem Bleisalze II, und in einen Syrup, der in Alkohol sehr leicht löslich, in Abschnitt III weiter beschrieben wird. Ausserdem fallen bei dieser Reinigung kleine Quantitäten eines in Wasser unlöslichen Bleisalzes aus, das sich bei der Untersuchung identisch mit dem in Abschnitt I beschriebenen erwies.

I. Das in Wasser unlösliche Bleisalz, welches ich auf die oben erörterte Weise isolirt habe, wurde in verdünnter Salzsäure suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Bleisulfid abfiltrirt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Erkalten scheiden sich dünne prismatische Blättchen ab, die sehr leicht löslich, durch Verunreinigungen noch stark bräunlich gefärbt sind, und nach

wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Kochen mit Thierkohle von reingelber Farbe erhalten werden. Nach dem Lösen in viel kochendem Wasser scheiden sich beim Erkalten schwachgelbe Nadeln ab, die chlorfrei sind. Die Eigenschaften der chlorfreien Verbindungen entsprechen den Angaben von Skraup über die Chininsäure, die der chlorhältigen Substanz sind gleich jenen der Verbindung von Chininsäure mit Salzsäure. Die chlorfreie Verbindung ist krystallwasserfrei, und zeigt den Zersetzungs- und Schmelzpunkt um etwa 280°.

0.1925 im Exsiccator getrockneter Substanz geben:
0.4655*g* CO_2 und 0.0918*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C	64.72	65.02
H	4.47	4.34

Es hat also wie nach dem Verlauf der Oxydation des Chitenins von vornherein wahrscheinlich war, die Bildung von Chininsäure stattgefunden.

II. Das in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Bleisalz wurde in ungefähr 1½ Liter Wasser gelöst, im Wasserbade erwärmt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat vom Bleisulfid ist dann unter Zusatz von Salzsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft worden. Als nach mehrtägigem Stehen Krystallisation nicht erfolgte, wurde ein Kryställchen von salzsauerer Cincholoiponsäure aus Cinchonin eingeworfen, worauf tags darauf der Boden der Schale mit einer dicken Krystallkruste überzogen war, die aus grossen tafelförmigen Individuen bestand. Die Reinigung der Krystalle geschieht auch hier am leichtesten durch Waschen mit einem abgekühlten Gemisch von Salzsäure und Alkohol, und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure.

Die erste Krystallisation betrug 14*g*.

Die Mutterlauge gab in der Winterkälte nach einwöchentlichem Stehen eine weitere Krystallisation von 5*g*. Diese zweite Mutterlauge wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mehrmals zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach Überführung ins Bleisalz und wiederholter Ausfällung desselben mit Alkohol

konnten noch 2*g* Krystalle gewonnen werden; der nicht unbedeutende Rest blieb dick syrupös.

Die Substanz bildet quadratische Tafeln mit schön ausgebildeten Flächen, die von den Krystallen des Cincholoiponsäure-Chlorhydrates nicht zu unterscheiden sind. Sie ist chlorhältig; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 193—194°, im Moment der Verflüssigung tritt Gasentwicklung ein.

0.191*g* geben 0.3008*g* CO_2 und 0.110*g* H_2O
0.1557*g* „ 0.098AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
C	42.74	42.95
H	6.34	6.26
Cl	15.67	15.88

Aus diesen Daten folgt, dass die erhaltene Substanz dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat der Cincholoiponsäure besitzt, das Skraup aus Cinchonin und Chinin, und Schniderschitsch aus Cinchonidin erhalten haben.

Meine Substanz erwies sich optisch gleichfalls activ. Eine 4% wässerige Lösung zeigte bei $l = 200$, $d = 1.0128$, $t = 20$ eine Ablenkung von + 3°10′ und resultirt daraus $[\alpha]_D$ mit + 39.6°.

Schniderschitsch[1] fand für sein aus Cinchonidin dargestelltes Chlorhydrat für eine 4% Lösung bei $l = 200$ $d = 1.0112$, $t = 20$ eine Ablenkung von +3.13° daraus $+[\alpha]_D$ 40.2°.

Skraup fand für sein Chlorhydrat aus Cinchonin α mit + 3° 1′, für jenes aus Chinin mit 2° 43′.

Es liefert also das Chinidin ein Zerfallsproduct von denselben chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die der anderen drei Chinaalkaloide.

Das krystallisirte Chlorhydrat konnte leicht in die freie Säure übergeführt werden, da nach entsprechender Verdünnung der salzsaueren Lösung durch allmähliges Eintragen von Silberoxyd unschwer jener Moment fixirt werden kann, in dem nur-

[1] Siehe die vorhergehende Mittheilung.

mehr eine verschwindende Menge von Salzsäure vorhanden ist — eine Methode, die sich deshalb als angenehm empfiehlt, weil von der Anwendung des Bleicarbonats und Schwefelwasserstoffs Umgang genommen ist.

Vom zusammengeballten Chlorsilber abfiltrirt und bis zum dünnen Syrup eingedampft, setzen sich nach einigem Stehen grosse, verwachsene Krystalle an, die nur zum Theil wohlausgebildete Flächen zeigen.

Die lufttrockene Substanz schmilzt zwischen 126—127° unter gleichzeitiger Gasentwicklung, entwässert oder geschmolzen von derselben Erscheinung begleitet, zwischen 221°—223°. Unter allmähliger Temperatursteigerung schliesslich zwischen 120°—125° getrocknet gaben

0.1878 *g* 0.0168 *g* H_2O ab.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4+H_2O$	Gefunden
1 Molekül H_2O	8.77	8.89

0.171 *g* Trockensubstanz geben 0.3205 *g* CO_2 und 0.115 *g* H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.12	51.26
H	7.3	6.95

Eine 4% Lösung zeigte bei $l = 200$, $d = 1.0123$, $t = 20$ eine Ablenkung von 2° 29′, woraus sich $[\alpha]_D = 30.9°$ berechnet. Schniderschitsch fand unter analogen Bedingungen eine Ablenkung von 2° 25′, Skraup 2° 24′, beziehlich 2° 25′.

Es zeigt also auch die freie Cincholoiponsäure chemisch und physikalisch vollkommene Übereinstimmung mit der gleichzusammengesetzten Säure aus Cinchonin, Chinin und Cinchonidin.

III. Der in Alkohol leicht lösliche Theil des Oxydationsproductes zeigt eine dunkelbraune Färbung. Nachdem der Alkohol abdestillirt und der Destillationsrückstand mit Wasser wieder gelöst war, entstand auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein reichlicher, lichtflockiger Niederschlag. Dieser sowohl, als auch dessen Filtrat wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom

Quecksilbersulfid getrennt, zeigte das Filtrat des Niederschlages eine lichtgelbe Farbe, während das aus der Quecksilberverbindung eine mehr orangeartige besass. Beide lieferten eingedampft Krystallisationen.

Die aus dem Quecksilberniederschlag entstehende erwies sich als Chininsäure. Die Untersuchung der Krystallisation aus dem Filtrat des Quecksilberniederschlages hat bisher keine positiven Resultate ergeben. Tricarbopyridinsäure ist mit Bestimmtheit nicht vorhanden, ebenso Chininsäure. Dem eigenthümlichen Geruche nach zu schliessen, der beim Erhitzen mit Ätzkalk auftritt, dürften in dieser Fraction Verbindungen enthalten sein, die der zweiten Chinidinhälfte entstammen. Nach Beschaffung von mehr Material beabsichtige ich eine genauere Untersuchung.

Durch die vorliegende Arbeit sind einige Schlüsse bezüglich der Constitution des Chinidins gestattet.

Chinin und Chinidin können nur einen geringen Unterschied in ihrer Constitution haben. Die von Comstock und Königs auf ganz anderem Wege gemachten analogen Beobachtungen finden durch meine Arbeit eine auf so sprödem experimentellen Boden nicht unwichtige Bestätigung. Beide Alkaloide gehen durch Oxydation der ersten Hälfte ihrer Moleküle in Chininsäure über, beide besitzen ein Wasserstoffatom, das sich durch Säure radical ersetzen lässt, und endlich enthalten sie einen gleichgegliederten Rest von acht Kohlenstoffatomen, auf den die Bildung der Cincholoiponsäure zurückzuführen ist. Der Unterschied in ihrer Constitution kann nicht grösser sein als jener zwischen Cinchonin und Cinchonidin. Für die Beziehung zwischen den vier Alkaloiden wäre es von grosser Wichtigkeit festzustellen, ob aus dem Cinchonidin und Chinidin Körper gewonnen werden können, welche dem Cincholoipon aus Cinchonin und Chinin analog zusammengesetzt sind.

Eine Untersuchung darüber ist im Gange.

Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure

von

Rudolf Andreasch.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsrealschule in Währing (Wien).

v. Nencki[1] und später Ginsburg und Bondzynski[2] haben gezeigt, dass die Rhodaninsäure mit Aldehyden sehr leicht Condensationsproducte liefert, die derart zu Stande kommen, dass die Wasserstoffatome des Glycolyls mit dem Aldehydsauerstoff verbunden, als Wasser austreten und die Reste sich vereinen. Ein gleiches Verhalten habe ich für das Thiohydantoïn gefunden[3], indem es gelang, dasselbe durch Benzaldehyd in eine Benzylidenthiohydantoïnsäure (Amidinsulfhydrylzimmtsäure) überzuführen. Es liess sich demnach auch bei anderen Körpern der Thiohydantoïngruppe ein ähnliches Verhalten annehmen.

Senfölessigsäure und Benzaldehyd, Carbaminsulfhydrylzimmtsäure.

Zunächst wurde die Senfölessigsäure in dieser Richtung geprüft und ein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd darzustellen versucht. Bringt man ein Molekül feingepulverte Senfölessigsäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzaldehyd und einem Molekül Ätznatron in wenig Wasser zusammen und setzt soviel Alkohol zu, dass sich die Tropfen des Bittermandelöles gerade lösen, so beginnt bei richtig getroffener Concentration schon nach 10 Minuten die Abscheidung von farblosen

---

1 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 2277.
2 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 113.
3 Monatsh. f. Chemie 8, 510.

Krystallblättchen; in verdünnteren Lösungen tritt die Ausscheidung erst nach Stunden auf und ist auch hier nach ein bis zwei Tagen vollendet. Der Krystallbrei wird abgesaugt, zuerst mit Alkohol, später mit etwas Äther gewaschen, wonach die Verbindung meist bereits analysenrein ist. Der neue Körper stellt lebhaft perlmutterglänzende, dünne Blättchen dar, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und starkem Alkohol ist die Verbindung wenig löslich, beim Kochen mit Wasser tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, so dass man zum Umkrystallisiren am besten mässig verdünnten Weingeist wählt. Die unten angeführte Analyse zeigt, dass hier das Natronsalz einer Carbaminsulfhydrylzimmtsäure (Benzylidencarbaminthioglycolsäure) der Zusammensetzung $C_{10}H_8NSO_3Na +$ $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ vorliegt, welches mithin nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\begin{array}{l} CO - S - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ NH \; - \; CO \end{array} + COH - C_6H_5 + NaOH =$$

$$= H_2N - CO - S - C \begin{cases} CH.C_6H_5 \\ COONa \end{cases} + H_2O.$$

Analysen:

I. 0·342 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·627 *g* Kohlensäure und 0·105 *g* Wasser, entsprechend 0·171 *g* Kohlenstoff und 0·0117 *g* Wasserstoff.

II. 0·218 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·062 *g* Natriumsulfat. entsprechend 0·0201 *g* Natrium.

III. 0·270 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2535 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03485 *g* Ba.

Berechnet für			Gefunden		
$C_{10}H_8NaNSO_3$			I.	II.	III.
C_{10}	120	48·98	50·00[1]	—	—
H_8	8	3·27	3·42	—	—
Na	23	9 39	—	9·22	—
N	14	5·71	—	—	—
S	32	13·06	—	—	12·91
O_3	48	19·59	—	—	—
Mol. =	245	100·00			

[1] Diese Analyse wurde mit nicht ganz reinem Materiale ausgeführt, daher im Kohlenstoffgehalte eine Differenz von circa 1%.

Die krystallisirte Substanz enthält noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser, welche bei 100—105° im Trockenschranke entweichen.

I. 0·291 *g* Substanz verloren 0·029 *g* Wasser.

II. 0·421 *g* Substanz verloren 0·042 *g* Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_8NaNSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
9·93% H_2O	9·97	9·98%

Benzylidensenfölessigsäure. Zur Darstellung der freien Säure wurde die erwärmte wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt und der sofort ausfallende weisse, krystallinische Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält lebhaft glänzende, farblose Blättchen, welche bei 242° schmelzen und unter dem Mikroskope als Täfelchen von rhombischem Umrisse erscheinen, an welchen häufig Zwillingsbildung zu beobachten ist. Aus der mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführten Analyse geht hervor, dass dieser Körper nicht die eigentliche Benzylidencarbaminthioglycolsäure, sondern die um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung, also die Benzylidensenfölessigsäure ist, der mithin die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CO - S - C{=}CH.C_6H_5 \\ \;| \qquad\quad\;\; | \\ NH \;\; - \;\; CO \end{array}$$

zukommt. Eine derartige Anhydridbildung hat nichts Auffälliges an sich, da ähnliche Vorgänge in dieser Gruppe beobachtet werden; so geht z. B. die Thiohydantoïnsäure durch Auflösen in Lauge und Wiederausfällen mit Säure mindestens theilweise in ihr Anhydrid, das Thiohydantoïn über.

Analyse:

0·2605 *g* Substanz gaben, mit Kaliumbleichromat verbrannt, 0·5625 *g* Kohlensäure und 0·086 *g* Wasser, entsprechend 0·15341 *g* Kohlenstoff und 0·00955 *g* Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_7NSO_2$	Gefunden
58·54% C	58·89% C
3·41% H	3·67% H

Der Körper ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist, leichter in heissem und kann daraus umkrystallisirt werden.

Die Benzylidensenfölessigsäure lässt sich auch aus dem Condensationsproducte von Thiohydantoïn und Benzaldehyd, der früher beschriebenen Amidinthiozimmtsäure (oder richtiger Amidinsulfhydrylzimmtsäure), durch Kochen mit Salzsäure gewinnen.

Dazu löst man die Amidinsulfhydrylzimmtsäure in heisser, concentrirter Salzsäure auf, kocht einige Zeit damit, wobei man bald die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages bemerkt, dampft dann zur Trockne ein und zieht mit Wasser aus; der unlösliche Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigt danach alle Eigenschaften des aus Senfölessigsäure gewonnenen Carbaminsulfhydrylzimmtsäureanhydrides. Beide Proben schmolzen an demselben Thermometer genau zu gleicher Zeit bei 242° C.

In der wässerigen Lösung des Rückstandes ist nur Salmiak enthalten.

Der Process entspricht also dem Übergange des Thiohydantoïns in Senfölessigsäure unter Austritt von Ammoniak bei der Einwirkung von Säuren, wobei in diesem Falle allerdings gleichzeitig Anhydridbildung erfolgt:

$$\begin{array}{l} HN = C - S - C = CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad NH_2 \quad COOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CO - S - C = CH.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ NH \;-\; CO \end{array} + NH_4Cl.$$

Sulfonbenzylidensenfölessigsäure; Constitution der Rhodaninsäure.

Von J. Ginsburg und S. Bondzynski wurde vor einiger Zeit[1] durch Erhitzen von Benzylidenrhodaninsäure mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Zusatz von Natronlauge das Natronsalz einer Säure erhalten, welche ihrer empirischen Formel nach als ein Oxydationsproduct der Benzylidenrhodaninsäure erscheint:

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 113 bis 124.

$$\underset{\text{Benzylidenrhodaninsäure.}}{C_{10}H_7NS_2O} + 4O = \underset{\text{Neue Säure.}}{C_{10}H_7NS_2O_5}$$

Da Ginsburg und Bondzynski der Rhodaninsäure (und sonach auch der Benzylidenrhodaninsäure) nicht die ihr von Liebermann zugeschriebene Constitutionsformel mit ringförmiger Bindung beilegen, sondern sie nach dem Vorgange von v. Nencki als den Rhodanester der Thioglycolsäure betrachten, so stellen sie für die erwähnte neue Säure folgende drei Constitutionsformeln auf:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & C_6H_4.OH & C_6H_4.SO_3H \\ | & | & | \\ C{-}OH & CH & CH \\ \| & \| & \| \\ HSO_3{-}C{-}CO.SCN & HSO_3{-}C{-}CO.SCN & HO{-}C{-}CO.SCN, \end{array}$$

von welchen sie die dritte für die wahrscheinlichste halten; ihrer Säure legen sie daher den Namen Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure bei.

Nach den obigen Untersuchungen über die Benzylidensenfölessigsäure konnte es für mich kaum zweifelhaft sein, dass die von den genannten Autoren erhaltene Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure nichts anderes als eine Sulfonsäure der Benzylidensenfölessigsäure sei.

War diese Voraussetzung richtig, so musste man aus der Benzylidensenfölessigsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure einen Körper von den gleichen Eigenschaften, wie ihn Ginsburg und Bondzynski dargestellt haben, bekommen.

Der Versuch hat diese Ansicht auch bestätigt.

Erhitzt man die freie Benzylidensenfölessigsäure oder noch bequemer das oben beschriebene Natronsalz der um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 150°, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich etwas dunkler, wobei kaum merkliche Spuren von Schwefeldioxyd entweichen. Sobald eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur mehr einen geringen Niederschlag gibt, giesst man das abgekühlte Reactionsproduct in viel Wasser, filtrirt von dem ausfallenden Nieder-

schlage ab und setzt zu dem Filtrate Natronlauge. Wenn auch die Reaction noch stark sauer ist, so beginnt bereits ein in dünnen Schüppchen auftretendes Natronsalz auszufallen, das aus heissem Wasser umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen oder Schüppchen bildet. Die Analyse führte zur Formel des Natronsalzes einer Sulfonbenzylidensenfölessigsäure $C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$; da man sich den Eintritt der Sulfongruppe wohl kaum anders als in den aromatischen Kern erfolgt denken kann, kommt der entsprechenden Säure folgendes Formelschema zu:

$$\begin{array}{l} CO-S-C = CH.C_6H_4.SO_3H \\ | \qquad\quad | \\ NH\; - \;CO \end{array}$$

Analysen.

I. 0·217 *g* Substanz gaben beim zweimaligen Abrauchen mit Schwefelsäure 0·049 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·01588 *g* Natrium.

II. 0·351 *g* Substanz gaben 0·079 Natriumsulfat, entsprechend 0·02561 *g* Natrium.

III. 0·249 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·3735 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05135 *g* Schwefel

Berechnet für $C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$	Gefunden I.	II.	III.
7·49% Na	7·32	7·30	—
20·85% S	—	—	20·62

Zum Vergleiche wurde nun aus Benzylidenrhodaninsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach dem Vorgange von Ginsburg und Bondzynski das entsprechende Natronsalz dargestellt und in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmend gefunden. Beide Salze bilden beim raschen Erkalten ihrer heissen wässerigen Lösungen glänzende dünne Schüppchen, die in der Flüssigkeit eine ähnliche Erscheinung darbieten, wie man sie etwa beim Umkrystallisiren von Bleijodid beobachtet. Getrocknet bildet das Salz eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse, die unter dem Mikroskope betrachtet, etwas gestreckte, sechsseitige Täfelchen mit häufig bogenförmigen Kanten aufweist. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen; im Capillarrohre im Quecksilberdampfe erhitzt, färbt sich das

Salz unter Zersetzung dunkel und sintert zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.[1]

Die Identität dieser beiden Körper lässt wohl den Rückschluss zu, dass auch die beiden Muttersubstanzen, das ist die Benzylidensenfölessigsäure und die Benzylidenrhodaninsäure, respective Senfölessigsäure und Rhodaninsäure selbst eine analoge Constitution besitzen oder mit anderen Worten, dass der Rhodaninsäure nicht die ihr von v. Nencki und seinen Schülern zugeschriebene Constitution eines Rhodanesters der Thioglycolsäure (II) zukommt, sondern dass dieselbe eine ringförmige Atomgruppirung (III) besitzt und sich von der Senfölessigsäure nur durch die Ersetzung eines Sauerstoffatomes durch ein Schwefelatom unterscheidet, wie dies C. Liebermann zuerst ausgesprochen hat.

I.	II.	III.
$CO—S—CH_2$	$CH_2.SH$	$CS—S—CH_2$
| |	|	| |
$NH——CO$	$CO.SCN$	$NH——CO$
Senfölessigsäure.	Rhodaninsäure nach v. Nencki.	Rhodaninsäure nach Liebermann.

Danach hat man sich die Bildung der Sulfonbenzylidensenfölessigsäure aus Benzylidenrhodaninsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in folgenden zwei Phasen ablaufend zu denken; zuerst wirkt die Schwefelsäure derart ein, dass das eine Schwefelatom des Rhodaninsäurerestes durch Sauerstoff ersetzt wird, das heisst, dass Benzylidensenfölessigsäure gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CS—S—C = CH.C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ NH——CO \end{array} + H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + S + \begin{array}{l} CO—S—C = CH.C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ NH——CO \end{array}$$

Im zweiten Stadium des Processes findet dann die Substitution durch die Sulfongruppe statt, indem gleichzeitig der früher

[1] Bei Behandlung der Salze mit Salpetersäure resultiren gelb gefärbte Nitroproducte.

abgeschiedene Schwefel sich mit der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd umsetzt. Dass bei dem Processe wirklich Schwefelabscheidung erfolgt, erkennt man daran, wenn man die Einwirkung vorzeitiger unterbricht und die Reactionsmasse in Wasser giesst; man findet dann nicht selten in dem ausfallenden Niederschlage Kugeln von geschmolzenem Schwefel.

Auch A. Hantzsch und J. H. Weber nehmen in ihrer Abhandlung über die Verbindungen des Thiazols (Pyridin der Thiophenreihe)[1] für die Rhodaninsäure die ihr zuerst von Liebermann beigelegte Constitution an.[2]

Sprechen also die vorstehend gebrachten Untersuchungen auch sehr für die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure, so liesse sich dagegen doch der Einwand erheben, dass die unter obigen Umständen verlaufende Einwirkung der Schwefelsäure kein richtiges Mittel abgibt, um Constitutionsfragen zu erledigen, da bei der höheren Temperatur intramolekulare Umlagerungen umsoweniger ausgeschlossen sind, als gerade Hantzsch und Weber eine solche Atomverschiebung bei den Rhodanderivaten des Acetons beobachtet haben.

Es ist aber noch ein wichtiges Moment hervorzuheben, welches sehr für die Ringformel der Rhodaninsäure und gegen die Auffassung von v. Nencki spricht. Nach letzterer enthielte die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycclsäure noch eine freie Sulfhydrylgruppe:

$$CNS.CO - CH_2.SH.$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3118.

[2] Durch die interessanten Ausführungen der Verfasser werden die Verbindungen der ganzen Thiohydantoïngruppe in ein neues Licht gerückt, indem sie nun als Derivate des Thiazols

```
CH — N
||   ||
CH   CH
 \ S /
```

erscheinen; es wäre daher auch eine andere Bezeichnungsweise sehr am Platze, um manchen älteren Namen, zum Beispiel den der „Senfölessigsäure" durch einen richtigeren zu ersetzen. Wenn ich trotzdem die bisherige Bezeichnungsweise beibehalten habe, so geschah es desshalb, um nicht in ein fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen, da sich Hantzsch und Weber weitere Versuche in dieser Körpergruppe vorbehalten haben.

Nun geben aber, soweit dies untersucht, Körper mit einer Sulfhydrylgruppe in alkalischer Lösung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid rothe, violette oder grüne Färbungen, wobei gleichzeitig der Wasserstoff der SH-Gruppe oxydirt wird. Ich habe diese Reaction zuerst bei der Thioglycolsäure beschrieben. Dieselbe ist später von Claesson[1] verallgemeinert worden. Es ist mir nun niemals gelungen, eine ähnliche Farbenreaction weder mit Rhodaninsäure noch mit Benzylidenrhodaninsäure zu erhalten, was wohl gegen die Anwesenheit von Sulfhydrylgruppen in diesen Körpern sprechen dürfte.

Auch die Sulfhydrylzimmtsäure

$$C_6H_5.CH = C(SH) - COOH,$$

welche nach Bondzynski leicht durch Spaltung der Benzylidenrhodaninsäure mittelst Baryt erhalten wird, gibt eine entsprechende Eisenreaction.

Suspendirt man eine kleine Menge derselben in Wasser versetzt dann mit ein paar Tropfen einer stark verdünnten Eisenchloridlösung und fügt nun Ammoniak zu, so erhält man eine tiefsmaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen allmählich abblasst, indem durch Oxydation, wobei das Eisenchlorid als Sauerstoffüberträger fungirt, die ebenfalls von Bondzynski beschriebene Disulfidzimmtsäure entsteht.

Auch der von J. Berlinerblau[2] aus α-Chlorpropionsäure und Rhodanammonium dargestellte Körper, welche sonach ein Homologes der Rhodaninsäure bildet, ist nicht als Sulfocyanäther der α-Thiomilchsäure aufzufassen, sondern besitzt die folgende, der Rhodaninsäure nachgebildete Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CS-S-CH-CH_3 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ NH--CO. \end{array}$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 411.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 124.

Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure

von

Julian Freydl.

Durch Einwirkung von Halogenderivaten der Fettsäuren auf Thioharnstoffe oder Rhodanammonium, respective Rhodanwasserstoff entstehen bekanntlich unter Austritt von Halogenwasserstoff Körper, welche man als Verbindungen der Thiohydantoïngruppe im weiteren Sinne des Wortes zusammenfassen kann. Dieselben geben, wie aus den Untersuchungen von Andreasch, Maly, Liebermann und Lange, v. Nencki und dessen Schülern u. A. hervorgeht, bei der Einwirkung von Alkalien oder Metallsalzen neben einer Thiofettsäure (oder richtiger Sulfhydrylfettsäure) entweder Cyanamid (eigentliche Thiohydantoïne) oder Cyansäure, respective deren Zersetzungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak (Senfölessigsäure, Carbaminthioglycolsäure) oder endlich Rhodanwasserstoff (Rhodaninsäure).

Für die eigentlichen Thiohydantoïne ist auch eine Synthese aus diesen ihren Zerfallsproducten nachgewiesen worden; so erhielt R. Andreasch aus Cyanamid und Thioglycolsäure das Thiohydantoïn par excellence[1] und aus Thioglycolsäure und den entsprechenden Cyanamiden das Allyl- und Phenylthiohydantoïn.[2] Von Will wurde diese Reaction auch auf andere Körper mit ähnlicher Constitution, wie den Äthylester der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure[3] ausgedehnt, indem er zeigte, dass sich der-

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1, 422.
[2] Daselbst. 2, 775.
[3] Berichte d. d. chem. Gesellsch. 15, 1308 u. 1312.

selbe synthetisch aus Äthylmercaptan und Carbodiphenylimid aufbauen lässt:

$$\begin{array}{l} NC_6H_5 \\ \| \\ C \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array} + HS.C_2H_5 = \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ \| \\ C—S—C_2H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array}$$

Dagegen ist noch keine Synthese der anderen Körper der Thiohydantoïngruppe versucht worden.

Ich liess desshalb auf Thioglycolsäure Rhodanwasserstoff einwirken, um so zur Rhodaninsäure zu gelangen.

Die Versuchsanordnung war folgende: Thioglycolsäure, aus Kaliumsulfhydrat und Chloressigsäure gewonnen, wurde in absolutem Alkohol gelöst, dazu ein Überschuss von Rhodankalium gegeben und in die Lösung nun Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde die äusserst stark riechende Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Chlorkalium am Wasserbade verdampft, der gelbliche krystallinische Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, von einem sich ausscheidenden gelben, übelriechenden Öle (Thioglycolsäureester?) getrennt und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie zeigten danach alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rhodaninsäure v. Nencki's und auch deren Schmelzpunkt von 168°. Die Analyse der Substanz bestätigte, dass Rhodaninsäure vorlag.

Bei der Analyse gestaltete sich die Schwefelbestimmung besonders schwierig, wie schon v. Nencki hervorhebt; nach der Methode von Carius wurden stets zu niedrige Zahlen (41% statt 48%) erhalten, während beim Erhitzen mit Soda und Kaliumchlorat Verpuffung eintrat.

Erst auf folgende Art wurden brauchbare Zahlen erhalten.

Die Substanz wurde zuerst im Rohre mit viel Soda, der nur etwas Salpeter beigemischt war, geglüht, nach dem Erkalten die Masse in Wasser gelöst, die Lösung in einer Platinschale verdampft und durch neuerliches Glühen unter Zusatz von Salpeter vollständige Oxydation bewirkt.

Analyse.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·222 *g* Kohlensäure und 0·048 *g* Wasser, entsprechend 0·0605 *g* Kohlenstoff und 0·0053 *g* Wasserstoff.

II. 0·162 *g* Substanz gaben 15 cm^3 Stickstoff bei 19° und 736 *mm* Barometerdruck.

III. 0·243 *g* Substanz gaben, wie oben angegeben, behandelt, 0·845 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·116 *g* Schwefel.

Berechnet für	Gefunden		
$C_3H_3NS_2O$	I.	II.	III.
27·06% C	26·97	—	—
2·25% H	2·38	—	—
10·25% N	—	10·29	—
48·12% S	—	—	47·76

Da der auf gewöhnliche Weise dargestellten Thioglycolsäure möglicherweise etwas Chloressigsäure beigemengt sein konnte, welche dann mit den vorhandenen Rhodanverbindungen zu Rhodaninsäure zusammentreten würde, wurde der Versuch, um ihn vollends einwandsfrei zu machen, nochmals mit ganz reiner Thioglycolsäure wiederholt, die aus durch Zersetzung von Thiohydantoïn mit Barythydrat gewonnenem Barytsalze dargestellt worden war; das Ergebniss war dasselbe.

Zur weiteren Identificirung der Rhodaninsäure wurde noch durch Einwirkung von Eisenchlorid das Rhodaninroth dargestellt.

Die Rhodaninsäure ist demnach in dem vorstehend beschriebenen Versuche nach folgender Gleichung entstanden:

$$CNSH + \begin{array}{l} HS-CH_2 \\ \quad\quad | \\ HO-CO \end{array} = \begin{array}{l} CS-S-CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ NH---CO \end{array} + H_2O$$

Diese synthetische Bildung der Rhodaninsäure aus Rhodanwasserstoff und Thioglycolsäure spricht scheinbar zu Gunsten der Ansicht von v. Nencki, welcher die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycolsäure anspricht:

$$HS-CH_2-COSCN.$$

Gestützt aber auf die Untersuchungen und Ausführungen von R. Andreasch[1] glaube ich dennoch, dass man diese Synthese der Bildung von Thiohydantoïn aus Cyanamid und Thioglycolsäure an die Seite zu setzen hat, das heisst, dass auch der Rhodaninsäure die Ringformel zukommt:

```
CS—S—CH₂
|       |
NH—   —CO
```

Vielleicht erklärt man den Mechanismus der Reaction am richtigsten, wenn man zunächst eine Anlagerung von Rhodanwasserstoff an die Sulfhydrylgruppe der Thioglycolsäure annimmt:

```
CS—S—CH₂
|       |  ,
NH₂HO—CO
```

wodurch eine Thiocarbaminthioglycolsäure entstünde, welche dann unter Wasseraustritt und ringförmigen Zusammenschluss Rhodaninsäure bildet.

Sehr wahrscheinlich wird auch diese Reaction nicht nur in dem einen Falle Giltigkeit haben, sondern allgemeiner Anwendung fähig sein; ebenso dürfte unter passenden Versuchsbedingungen aus Thioglycolsäure und Cyansäure Carbaminthioglycolsäure oder deren Anhydrid, die sogenannte Senfölessigsäure, erhältlich sein.

---

[1] Diese Berichte, vorstehende Abhandlung.

SITZUNGSBERICHTE

DER

ISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1889.

Die Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vom 31. Jänner l. J. wurde von Seiner Excellenz dem Präsidenten Ritter v. Arneth mit einer Ansprache eröffnet, in welcher derselbe mit schmerzbewegten Worten des unermesslichen Verlustes gedachte, den das Kaiserhaus, die Monarchie und die Wissenschaft durch den so urplötzlichen erschütternden Tod Seiner k. und k. Hoheit des

Durchlauchtigsten Kronprinzen Rudolph

erlitten. An eine kurze Schilderung seiner wahrhaft seltenen geistigen Begabung, seines regen Sinnes und feinen Verständnisses für eine glückliche Lösung der schwierigen Fragen der Zeit, seiner bezaubernden persönlichen Liebenswürdigkeit, seiner Begeisterung für die Interessen der Wissenschaft und seiner lebhaften Sympathien für die Träger derselben knüpft der Präsident den Antrag, als Zeichen der schmerzlichsten Trauer der Akademie um ihr dem Alter nach jüngstes, der Stellung nach aber hervorragendstes Ehrenmitglied, die Sitzung, ohne weiter auf die zu verhandelnden Geschäftsgegenstände einzugehen, zu schliessen.

Die Versammlung, welche stehend die Ansprache des Präsidenten entgegennahm, trennte sich in tiefer Bewegung.

Der Secretär legt die erschienenen Sitzungsberichte Bd. 97, Abtheilung III, Heft VII—X (Juli-December 1888), ferner Bd. 9, Heft X, (December 1888) der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär eine eingesendete Abhandlung des Ingenieurs F. Rogel, Assistent an der k. k. Staatsgewerbeschule in Graz: „Zur Theorie der Gamma-Function" vor.

Herr Dr. Isidor Altschul, k. rumän. Bezirksarzt in Turn Severin, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Über das Verhältniss des Luftdruckes zur Elektricität".

Der Secretär theilt aus einem ihm zugekommenen Schreiben des Geologen Dr. Ludolf Griesbach den wesentlichen Inhalt betreffs einer von demselben im Sommer v. J. in den Gebirgen zwischen Kabul und Ghazni unternommenen Forschungsreise mit.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Netzhautbild des Insectenauges".

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Bahn des periodischen Kometen Winnecke in den Jahren 1858—1886" (II. Theil).

Herr Dr. Oskar Simony, Professor an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien, erstattet einen orientirenden Vorbericht über seine 1888 auf eigene Kosten unternommene Reise nach Tenerife behufs photographischer Aufnahmen des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums vom Gipfel des Pik de Teyde (3711 *m*) sowie von der im Ostgehänge des Rambletakegels 3260 *m* hoch gelegenen Station Alta vista.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

A Manual of the Geology of India. Part IV. Mineralogy. by F. R. Mallet. Published by Order of the Government of India. Calcutta, 1887; 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Vol. XXVIII. Zoology. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1888; 4°.

Wüllerstorf-Urbair, B. Freih. v., Vermischte Schriften des k. k. Viceadmirals Bernhard Freiherrn von Wüllerstorf-Urbair. (Als Manuscript gedruckt.) Herausgegeben von seiner Witwe Ihrer Exc. Frau Leonie Wüllerstorf-Rothkirch. Graz, 1889; 8°.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine in der Torpedofabrik in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über den Ausfluss stark verdichteter Luft", von Prof. Dr. P. Salcher und John Whitehead.

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Bestimmung von magnetischen Momenten, Horizontalintensitäten und Stromstärken nach absolutem Masse".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über einige Derivate des Cyanamids", von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn D. Wiegmann ausgeführte Untersuchung: „Über das Morphin".

Der Secretär legt eine von Frau Katharina Kudelka in Linz übermittelte Abhandlung aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des Herrn Prof. Dr. J. Kudelka, unter dem Titel: „Endgiltige Feststellung der Polarisationsebene" vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslaw Brauner, Adjunct und Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, vor, mit der Aufschrift: „Über eine Anomalie des periodischen Systems."

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine im zoologischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. R. v. Schaub: „Über marine Hydrachniden nebst einigen Bemerkungen über *Midea* (Bruz.)."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über den Durchgang von Elektricität durch sehr schlechte Leiter," von Hugo Koller.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. I. (With 4 Plates, 6 Maps and Charts, 11 Illustrations in the Text.) By Adolphus W. Greely. Washington 1888; 4°.

Studien über einige Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Im Nachstehenden geben wir die Ergebnisse der Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Cyanamids, welche besonders das Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin, die Melanurensäure und das Biuretdicyanamid zum Gegenstande hatten; nebenbei zogen wir auch das Biguanid in den Kreis unserer Betrachtungen.

Diese Studien bezwecken, Synthesen von Derivaten des Cyanamids (Cyanverbindungen). experimentell durchzuführen, und auf diesem Wege, sowie aus anderweitigen, noch zu verfolgenden Reactionen Aufschlüsse über die Constitution mancher Körper dieser Reihe zu erlangen. Die Frage über die Constitution der im Nachfolgenden behandelten Verbindungen lassen wir — soweit sie noch offen ist — vorläufig unberührt; wir gedenken noch mehr experimentelles Beweismaterial beizubringen, welches eine mehrseitigere Erörterung dieser Frage zulässt.

I. Biguanid.

(Guanylguanidin.)

Zu Versuchen, welche das Ammelin zum Gegenstande hatten, brauchten wir Biguanid; zum Zwecke einer raschen Darstellung desselben suchten wir die von uns[1] beschriebene Synthese der Biguanide in der Weise zu vereinfachen und rascher ausführbar zu machen, dass wir Dicyandiamid nicht mit Salmiak und

[1] Monatshefte für Chemie IX. 228.

Alkohol im Rohr einschlossen, sondern beide Substanzen zusammenschmolzen. Bei etwa 160° wurde das Gemisch, das etwas mehr als die berechnete Menge von Ammoniumchlorid enthielt, weich; nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser gab die Lösung mit Kupfervitriol und Natronlauge den bekannten rosenrothen Niederschlag von Biguanidkupfer.

Auch Ammoniumsulfat reagirt beim Erhitzen auf Dicyandiamid; bei 145—150° beginnt die Mischung zu erweichen, eine Umwandlung, welche bei 170—175° C ihren Höhepunkt erreicht, wobei sich indessen bereits Ammoniak zu entwickeln beginnt; man unterbricht nun den Process. Die Lösung der Schmelze gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge ebenfalls eine rothe Fällung. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Biguanidsulfat wurde bei 110° entwässert und analysirt.

0·2381 *g* des wasserfreien Salzes gaben 0·1817 *g* $BaSO_4$ = = 0·0624 *g* oder 26·19% SO_3 (Biguanidsulfat $[C_2H_7N_5]_2 \cdot H_2SO_4$ verlangt 26·67% SO_3).

Diese Darstellungsweise der Salze des Biguanids beruht, wie erwähnt, durchaus nicht auf neuem Princip. Im Wesen rührt ja diese Synthese schon von Herth[1] her, und auch Rathke[2] fand, dass sich beim Einschliessen von Dicyandiamid mit Salmiak und Wasser im Rohr secundär etwas Biguanid bildet. Wir glaubten, sie aber doch aus dem Grunde veröffentlichen zu sollen, weil sie sich wegen ihrer sehr leichten und raschen Ausführbarkeit ganz besonders zur Anwendung empfiehlt.

II. Dicyandiamidin.

(Guanylharnstoff.)

Das Dicyandiamidin unterscheidet sich bekanntlich dadurch vom Biguamid, dass in diesem eine Imidgruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Das Biguanid entsteht nach Rathke[3] durch Vereinigung von Cyanamid mit Guanidin, nach Herth[4] durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Ammoniak.

---

[1] Monatshefte für Chemie I. 88.

[2] Berl. Ber., XVIII. 3107.

[3] Daselbst, XII. 777.

[4] L. c.

Alle Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass Dicyandiamidin entstehen müsse, wenn man bei diesen Synthesen an Stelle des Cyanamids, des Guanidins oder Dicyandiamids eine Verbindung nimmt, die sich von den angeführten Substanzen dadurch unterscheidet, dass sie statt einer Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält. Die Wahl dieser Verbindungen war von vornherein bestimmt: dem Guanidin entspricht der Harnstoff, dem Cyanamid die Cyansäure. Statt Dicyandiamid nahmen wir die Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O$, von der es sowohl ihrer Bildung aus dem Dicyandiamid, wie ihrer Synthese aus Cyanamid und Cyansäure nach sehr wahrscheinlich ist, dass sie in dem gewünschten Verhältnisse zum Dicyandiamid steht:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN{-}NH{-}C(NH){-}NH_2} + H_2O = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{CN{-}NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO.NH} = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

a) Wie nun Dicyandiamid, d. i. nach Bamberger[1] Cyanguanidin, mit Ammoniak, Biguanid oder Guanylguanidin gibt, so sollte auch die Amidodicyansäure, d. i. Cyanharnstoff,[2] mit Ammoniak Dicyandiamidin, d. i. Guanylharnstoff, geben:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN{-}NH{-}C(NH){-}NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2{-}C(NH){-}NH{-}C(NH){-}NH_2}$$

$$\underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2{-}C(NH){-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

Um Gewissheit darüber zu erlangen, haben wir amidodicyansaures Silber (aus Cyanamid und cyansaurem Kalium in bekannter Weise dargestellt) einige Stunden mit Salmiak und Wasser im Rohr auf 130—140° erhitzt. Der filtrirte Röhreninhalt gab mit

---

[1] Berl. Ber. XVI. 1074.

[2] Diese unsere Ansicht über die Constitution der Amidocyansäure theilt auch Herr Dr. Eug. Bamberger, wie aus einer Privatmittheilung desselben hervorgeht. Wir werden auf diese Mittheilung, die eine Fülle von schätzenswerthen Beiträgen zur Lösung der Frage über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids enthält, bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

Kupfervitriol und Natronlauge eine rothe Fällung von Dicyandiamidinkupfer:

0·4033 *g* der wasserfreien Substanz gaben 0·1182 *g* Cu_2S = = 0·0944 *g* oder 23·40% Cu; Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2$ Cu verlangt 23·89% Cu.

Bei diesem Processe entstand also thatsächlich Dicyandiamidin.

b) Rathke[1] erhielt Biguanid durch Digestion von Guanidinsalzen mit Cyanamid am Wasserbade.

Wir versuchten Dicyandiamidin in ganz analoger Weise darzustellen, indem wir eine Lösung von Harnstoff mit Cyanamid ein bis zwei Tage am Wasserbade digerirten. Darnach färbte sich die Lösung auch wirklich nach Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge roth, ein Niederschlag entstand jedoch nicht; es bildeten sich eben nur sehr geringe Mengen von Dicyandiamidin; dass es aber entstanden war, kann wohl als sicher angenommen werden, der Bildungsprocess ist ja ganz derselbe, wie bei der entsprechenden Synthese des Biguanids:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2-C(NH)-NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN-NH_2} = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2-C(NH)-NH-C(NH)-NH_2}$$

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{NH_2-CO-NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN-NH_2} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-CO-NH-C(NH)-NH_2}$$

Eine Bildung von Biguanid, welches auch mit Kupfersalzen rothe Verbindungen gibt, ist ausgeschlossen; denn es ist kein Ammoniak gegenwärtig gewesen und konnte sich auch weder aus Cyanamid noch aus Harnstoff beim blossen Digeriren am Wasserbade bilden.

c) Nun erübrigte noch der dritte Fall: die Vereinigung von Guanidin mit Cyansäure zu Dicyandiamidin, welche ebenfalls der Synthese des Biguanids aus Guanidin und Cyanamid entspricht.

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2-C(NH)-NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO-NH} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2}$$

Beim Zusammenschmelzen von Guanidinchlorhydrat mit Kaliumcyanat entsteht allerdings etwas Dicyandiamidin, jedoch nur in sehr geringer Menge; laugt man nämlich die Schmelze

[1] L. c.

aus und versetzt die Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge, so tritt eine schwache Rothfärbung ein.

Besser ist die Ausbeute, wenn man Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 150—160° erhitzt; ohne dass ein eigentliches Schmelzen stattfände, reagiren beide Substanzen auf einander und das Ganze erweicht. Das Filtrat von der mit Wasser ausgelaugten Schmelze gibt mit Kupfervitriol und Natronlauge einen rothen Niederschlag.

0·3784 *g* des trockenen Niederschlages gaben 0·1106 *g* Cu_2S = = 0·0883 *g* = 23·34% Cu (gegen 23·89% Cu, welche im Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2$ Cu enthalten sind.)

Bei dieser Reaction zerfällt die Cyanursäure unter dem Einflusse des Guanidinsalzes in Cyansäure und diese addirt sich dann zu dem Guanidin; in ganz ähnlicher Weise findet die Bildung von Ammelin[1] aus Dicyandiamid und Cyanursäure statt, bei der sich ebenfalls die aus der letzteren entstehende Cyansäure zu dem Dicyandiamid addirt.

Bemerkt sei hier noch, dass Dicyandiamidinsalze mit Nickelsalzen und Natronlauge gelbe, und mit Kobaltsalzen und Natronlauge dunkelrothe Lösungen geben; das Dicyandiamidin verhält sich also auch in dieser Beziehung wie die Biguanide, welche ebenfalls gelbe Nickel- und rothe Kobaltverbildungen bilden; nur sind diese Metallverbindungen des Dicyandiamidins in Wasser viel leichter löslich als die Nickel- und Kobaltverbindungen der Biguanide.

III. Melamin.

a) Rhodanammonium gibt beim Erhitzen bekanntlich zuerst Thioharnstoff; bei höherer Temperatur entstehen als Producte eines complicirten chemischen Processes Guanidin, Melamin, Melam, Melem und endlich in bedeutender Hitze Mellon.

Rhodanguanidin bildet sich aus Rhodanammonium bei etwa 170°, Rhodanmelamin hingegen erst über dieser Temperatur; nichts ist naheliegender, als die Annahme, Guanidin zerlege sich beim Erhitzen in Melamin und Ammoniak.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 704.

Eigentlich brachte Nencki[1] schon vor zehn Jahren den Nachweis dafür, indem er durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Phenol und wenig Wasser auf 160° Melamin erhielt; nur schien Nencki bei diesem Processe die Gegenwart von Phenol für nothwendig zu erachten, was aber, wie wir zeigen werden, durchaus nicht der Fall ist.

Wir erhitzten 2·5 *g* Guanidincarbonat für sich im Paraffinbade auf 180—190°; ausser einer Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure war dabei nichts wahrzunehmen. Wir unterbrachen das Erhitzen beiläufig nach einer Stunde und kochten das erhitzte Guanidinsalz mit Wasser aus; darnach blieben 0·31 *g* Unlösliches zurück und aus dem Filtrate krystallisirte beim Erkalten ein ziemlich schwerer, weisser Körper heraus, der — möglichst quantitativ bestimmt — im Ganzen 0·45 *g* wog.

Dieser Körper war in kaltem Wasser fast unlöslich; in heissem löste er sich dagegen ziemlich leicht auf; beim Erhitzen desselben war ein schön krystallinisches Sublimat bemerkbar — kurz, die physikalischen Eigenschaften liessen in dieser Substanz mit Grund Melamin vermuthen, welche Annahme in der Elementaranalyse dieser Verbindung ihre volle Bestätigung fand.

1. 0·2691 *g* der Substanz gaben 0·2810 *g* CO_2 = 0·0766 *g* oder 28·48% C und 0·1194 *g* H_2O = 0·0133 *g* oder 4·93% H.
2. 0·0908 *g* Substanz lieferten bei 21·5° und 744·3 *mm* Druck 53·6 cm^3 = 0·0611 *g* = 67·31% N.[2]

Für Melamin $C_3H_6N_6$

	berechnet:	gefunden:
C.......	28·57%	28·48%
H.......	4·76 „	4·93 „
N.......	66·67 „	67·31 „ .

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2]. XVII. 235.

[2] Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Silberspirale ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen geschahen nach der Methode von Dumas, der Stickstoff wurde im Zulkowsky'schen Apparate gemessen. Wenn zwei Analysen bei derselben Substanz angeführt sind, so stammten die Präparate stets von verschiedenen Darstellungen her.

Nimmt man den Process

$$3(CH_5N_3)_2.H_2CO_3 = 2C_3H_6N_6 + 3H_2O + 3CO_2 + 6NH_3$$

Guanidincarbonat Melamin

als Bildungsgleichung für das Melamin aus dem Guanidincarbonat an, so hätten 1·17 *g* Melamin aus 2·5 *g* Guanidincarbonat entstehen sollen; die gewonnenen 0·45 *g* stellen daher 38·5% der theoretischen Ausbeute vor. Auch Nencki[1] erhielt nicht viel mehr, nämlich 43·8%.

Wir erwähnten, dass neben dem Melamin noch 0·31 *g* eines in Wasser unlöslichen Körpers entstanden, der sich in heisser Kalilauge löste, aus welcher Lösung er beim Erkalten derselben wieder herausfiel; in dieser Substanz sind 65·91% Stickstoff gefunden worden, sie war daher Melam $C_6H_9N_{11}$. Nur nebenbei bemerken wir das hier, weil Nencki in seiner citirten Arbeit ebenfalls die Bildung von einem unlöslichen amorphen Körper constatirt, der jedenfalls auch Melam war. Wir kommen auf den Zusammenhang der „Melamverbindungen“ unter einander demnächst zurück und tragen dann alle Einzelnheiten nach. Als wir andermale Guanidincarbonat erhitzten, erhielten wir nach ungefähren Schätzungen dieselben Mengen von Melamin; wenn aber die Temperatur höher stieg, verminderten sich die Ausbeuten an Melamin, während sich gleichzeitig mehr Melam gebildet hatte.

Wir erhitzten auch Guanidinchlorhydrat für sich und hielten die Temperatur durch etwa drei Stunden hindurch absichtlich auf 270°, also höher wie sonst. Zuerst entwich Ammoniak, dann wurde die anfangs klare Schmelze dickbreiig. Nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser blieb ein unlöslicher Rückstand, der durch Auflösen in heisser Kalilauge gereinigt wurde, es war wieder Melam; aus 2·5 *g* Guanidinchlorhydrat erhielten wir in dieser Weise 0·6 *g* Melam. Das Filtrat vom Melam schied nach entsprechender Concentration und nach dem Erkalten der Lösung bloss 0·13 *g* eines krystallisirten, weissen Körpers aus, der allem Anscheine nach Melamin war. 0·1086 *g* dieser Substanz gaben bei 17° und 737·7 *mm* Barometerstand 63·2 cm^3 = 0·0725 *g* = 66·79% N, sie war demnach wirklich

[1] L. c.

Melamin, nur bildete sich davon bei der hohen Temperatur weniger, während gleichzeitig viel mehr Melam entstand.

Die Bildung von Melamin durch Erhitzen von Rhodanguanidin, resp. Rhodanammonium, ist bereits bekannt.

Diese Versuche zeigen, dass Guanidinsalze beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen beiläufig 180—250° in Melamin und Ammoniak zerfallen; das Einhalten einer höheren Temperatur vermindert die Ausbeute an Melamin, die Schmelze enthält dann aber umso mehr Melam.

b) Vor Kurzem haben wir[1] gezeigt, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt zu Ammelin verbindet.

Nun versuchten wir in ähnlicher Weise aus Dicyandiamid und Guanidin Melamin darzustellen; das Guanidin wurde in Form von Guanidincarbonat und Guanidinchlorhydrat angewendet.

Beim Schmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid verfährt man folgend am zweckmässigsten:

Die pulverisirten Substanzen werden nach molecularen Verhältnissen innig gemischt und in ein auf 160° angewärmtes Paraffinbad gebracht, worauf eine sehr lebhafte Kohlensäure- und Ammoniakentwicklung erfolgt. Wie die Reaction vorüber ist, nimmt man die Schmelze mit kochendem Wasser auf, filtrirt von einer geringen Menge eines amorphen, unlöslichen Körpers ab und concentrirt das Filtrat; nach dem Auskühlen scheiden sich weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem aber leicht löslich sind und beim Erhitzen sublimiren.

1. 0·1708 *g* des trockenen Körpers gaben 0·1795 *g* CO_2 = = 0·0489 *g* C = 28·64% C und 0·0730 *g* H_2O = 0·0081 *g* = = 4·75% H.
2. 0·1049 *g* Substanz gaben bei 15·5° und 734·3 *mm* Barometerstand 61·3 cm^3 = 0·0704 *g* = 67·11% N.

Es war also wieder Melamin.

Aus 1 *g* Guanidincarbonat wurde auf diese Weise 1 *g* Melamin erhalten. Nach der Gleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{2\,C_2H_4N_4} + \underset{\text{Guanidincarbonat}}{(CH_5N_3)_2\,.\,H_2CO_3} = \underset{\text{Melamin}}{2\,C_3H_6N_6} + {}_2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

sollten 1·4 *g* Melamin entstehen; jene Menge von 1 *g* Melamin kommt also 71% der berechneten Ausbeute gleich.

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

Ein zweitesmal wurden je 2 *g* von beiden Substanzen zusammengeschmolzen; als die erste stürmische Reaction vorüber war, wurde die Schmelze noch längere Zeit auf 180° erhitzt. Obzwar über die Natur des erhaltenen Körpers kein Zweifel obwalten konnte, wurde doch eine Stickstoffbestimmung darin ausgeführt, welche 66·47% N ergab (0·0924 *g* Substanz, 17° Temperatur, 742 *mm* Druck, 53·2 cm^3 = 0·0614 *g* N).

Diesmal wurden 1·7 *g* Melamin, das sind blos 61% der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten; die Menge des unlöslichen Rückstandes war aber grösser wie früher. Dieser Rückstand war seinem Aussehen und seinem ganzen Verhalten nach zu schliessen nichts anderes als Melam.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich bei diesem Process die Ausbeute an Melamin verringert, wenn man die Temperatur über 160° steigen lässt, während gleichzeitig grössere Mengen von Melam entstehen.

Guanidinchlorhydrat reagirt schwieriger auf Dicyandiamid als das Carbonat. Erst gegen 200° findet eine lebhafte Reaction unter Ammoniakentwicklung statt. Die Schmelze wurde ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Soda versetzt und concentrirt; nach dem Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystalle aus, welche die Eigenschaften des Melamins zeigten; eine Stickstoffbestimmung erwies mit Sicherheit die Identität der Verbindung mit Melamin.

0·1126 *g* Substanz gaben bei 23° und 735·9 *mm* Druck 66·5 cm^3 =
= 0·0746 *g* = 66·25% N (Theorie für Melamin 66·67% N).

Die Ausbeute an Melamin bei Anwendung von Guanidinchlorhydrat ist kleiner wie früher; es wurden bloss 50% der berechneten Ausbeute erzielt.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass die Bildung von Melamin am leichtesten durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid erfolgt, und dass dabei auch die reichlichsten Ausbeuten erhalten werden.

IV. Ammelin.

Schon früher hatten wir[1] gefunden, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Bildung von Ammoniak zu Ammelin vereinigt:

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

$$C_2H_4N_4 + CO\ (NH_2)_2 = C_3H_5N_5O + NH_3.$$

Dicyandiamid. Harnstoff. Ammelin.

Nicht unwahrscheinlich schien es, dass auch Biguanid $C_2H_7N_5$ mit Harnstoff unter Austritt von Ammoniak Ammelin gibt:

$$C_2H_7N_5 + CO(NH_2)_2 = C_3H_5N_5O + 2NH_3.$$

Wir haben daher einen diesbezüglichen Versuch in folgender Weise durchgeführt:

Gleiche Gewichtsmengen von entwässertem Biguanidsulfat und Harnstoff wurden im Paraffinbade erhitzt; bei 140° beginnt Ammoniak zu entweichen und nach etwa einstündigem Erhitzen auf 150—160° wird die Masse dickbreiig. Nach dem Aufnehmen der Schmelze mit heissem Wasser hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, welcher in heisser Sodalösung löslich war, nach dem Erkalten der Flüssigkeit aber in mikroskopischen Nadeln herausfiel; auch von fixen Ätzalkalien wurde der Körper aufgenommen, aus welcher Lösung er durch Essigsäure gefällt ward.

1. 0·3221 *g* der aus Sodalösung umkrystallisirten Substanz lieferten 0·3306 *g* CO_2 = 0·0902 *g* = 28·00% und 0·1226 *g* H_2O = 0·0136 *g* = 4·23% H.
2. 0·0954 *g* Substanz gaben bei 739·1 *mm* Druck und 15° Temperatur 45·6 cm^3 = 0·0528 *g* = 55·35% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$

	berechnet:	gefunden:
C	28·35%	28·00%
H	3·94 „	4·23 „
N	55·12 „	55·35 „ .

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche sind aus 2 *g* wasserfreiem Biguanidsulfat 0·92 *g* Ammelin erhalten worden, während nach der Bildungsgleichung:

$$(C_2H_7N_5)_2.H_2SO_4 + 2CO(NH_2)_2 = (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + 2C_3H_5N_5O$$

Biguanidsulfat Harnstoff Ammelin

1·69 *g* davon entstehen sollten. Jene 0·92 *g* kommen 54·5% der berechneten Ausbeute gleich.

Ammelin entsteht auch bei mehrtägigem Erwärmen einer Biguanidsalzlösung mit Harnstoff am Wasserbade; es scheidet sich ein weisser Körper aus, der in jeder Beziehung das Verhalten des Ammelins zeigt, aber es bildet sich davon nur eine sehr geringe Menge.

V. Melanurensäure.

(Ammelid.)

Harnstoff gibt bekanntlich beim Zusammenschmelzen mit Guanidincarbonat nach Baumann[1] Dicyandiamidin. Wir stellten nach dieser Methode Dicyandiamidin zu anderen Zwecken dar und erhielten, namentlich wenn das Erhitzen nicht sofort nach Aufhören der stürmischen Reaction unterbrochen wurde, beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser einen sehr schwer löslichen Rückstand; derselbe war in fixen Alkalien und in Ammoniak leicht löslich, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, die keine bestimmten Schlüsse gestatten; der Körper schien überhaupt ein Gemenge zu sein. Im Filtrat von dieser Verbindung wurde — wie nicht anders zu erwarten — mit Kupfervitriol und Natronlauge Dicyandiamidin nachgewiesen.

Wir hatten ein Interesse daran, zu erfahren, was eigentlich dieser unlösliche Rückstand sei.

Baumann[2] schreibt zur Darstellung des Dicyandiamidins $2^1/_2$ Theile Harnstoff auf 1 Theil Guanidincarbonat vor; wir versprachen uns von einer grösseren Harnstoffmenge einen Erfolg für unsere Zwecke und nahmen 4 Theile davon und erhitzten solange auf 160—170°, bis das Ganze dickbreiig wurde. Die erkaltete Schmelze wurde mit heissem, verdünntem Ammoniak aufgenommen, worin sie sich sehr leicht löste; diese Lösung gab mit Essigsäure einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher sich am Glase nach Art der Barytniederschläge hinaufzog und so fein in der Flüssigkeit vertheilt war, dass er anfangs immer durch's Filter ging. Der Körper ist in Alkalien, in heisser Sodalösung, sowie in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure aber nicht; in der Sodalösung bleibt er auch beim Abkühlen gelöst.

---

[1] Berl. Ber. VII. 446.

[2] Daselbst. VII. 1766.

Dies Verhalten liess uns vermuthen, dass wir Melanurensäure vor uns haben; die Elementaranalyse verschaffte darüber völlige Sicherheit:

1. 0·2641 *g* Substanz gaben 0·2720 *g* CO_2 = 0·0742 *g* = = 28·10% C und 0·0812 *g* H_2O = 0·0090 *g* = 3·42% H.
2. 0·1544 *g* Substanz gaben bei 16·5° C und 729 *mm* Druck 60·0 cm^3 = 0·0682 *g* = 44·15% N.
3. 0·1346 *g* Substanz lieferten bei 21° und 743·2 *mm* Barometerstand 52·2 cm^3 = 0·0595 *g* = 44·23% N.

Für Melanurensäure (Ammelid) $C_3H_4N_4O_2$

	berechnet:	gefunden:
C	28·13%	28·10%
H	3·12 „	3·42 „
N	43·75 „	44·19 „ (Mittel).

Die Bildung der Melanurensäure bei diesem Processe erklärt sich am ungezwungensten, wenn man annimmt, dass sich bei dem Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff zunächst Dicyandiamidin bildet und dass dieses dann mit dem überschüssigen Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak Melanurensäure gibt:

$$C_2H_6N_4O + CO(NH_2)_2 = C_3H_4N_4O_2 + 2NH_3.$$

Dicyandiamidin. Harnstoff. Melanurensäure.

Die Annahme ist umso wahrscheinlicher, als ja auch der Process, nach dem Ammelin aus Biguamid und Harnstoff entsteht, analog verlaufend zu denken ist.

VI. Biuretdicyanamid.

Wenn bei der Darstellung des Dicyandiamidins das von Baumann[1] angegebene Verhältnis zwischen Harnstoff und Guanidincarbonat eingehalten wird, und wenn man das Gemisch nach dem Aufhören der stürmischen Reaction noch längere Zeit (1—2 Stunden) auf 160—170° erhitzt, so bildet sich ein in Wasser sehr schwer löslicher Körper, welcher in seinem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem Ammelin zeigt, bis auf den Unterschied, dass er in warmem Ammoniak ziemlich leicht löslich ist.

---

[1] L. c.

Bei der Analyse gab er auch einen vom Ammelin abweichenden Stickstoffgehalt, z. B. 51·41 und 50·57%, während Ammelin 55·12% N verlangt.

Wir vermutheten in dieser Verbindung das von Rasiński[1] durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Acetylharnstoff dargestellte Biuretdicyanamid $[NH_2—C(NH)—NH—CO]_2.NH$.

Die Erklärung für seine Bildung ist unschwer zu geben: zunächst bildet sich nämlich Dicyandiamidin und dieses tritt dann in höherer Temperatur unter Ammoniak-Abspaltung zu Biuretdicyanamid zusammen:

$$2NH_2—C(NH)—NH—CO—NH_2 =$$
Dicyandiamidin

$$= NH_3 + (NH_2—C(NH)—NH—CO)_2.NH.$$
Biuretdicyanamid.

Arbeitet man aber nach Baumann's Vorschrift, so ist überschüssiger Harnstoff vorhanden, von welchem sich ein Theil mit dem fertig gebildeten Dicyandiamidin zu Melanurensäure verbinden wird; wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müsste der unlösliche Körper bei der Analyse Zahlen geben, die in der Mitte zwischen den Werten für Melanurensäure und Biuretdicyanamid liegen. Dies wurde denn auch in der That gefunden, zum Beispiel:

für Melanurensäure berechnet	Gefunden	für Biuretdicyanamid berechnet
C..28·13%	26·19%	25·67%
H.. 3·12 „	3·81 „	4·81 „
N..43·75 „	50·57 „	52·41 „

Wir änderten nun das Verhältniss von Harnstoff und Guanidincarbonat in der Weise ab, dass wir von beiden Substanzen gleiche Gewichtstheile nahmen, sonst wurde das früher beschriebene Verfahren eingehalten. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze lösten wir in verdünntem heissen Ammoniak auf und fällten die Lösung mit Essigsäure.

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2]. XXVII. 157.

Der Körper hatte die von Rasiński[1] für sein Biuretdicyanamid angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurden von verschiedenen Darstellungen herrührende Verbindungen:

1. 0·3157 *g* Substanz gaben 0·3041 *g* CO_2 = 0·0829 *g* C = = 26·27% C und 0·1354 *g* H_2O = 0·0150 *g* = 4·78% H.
2. 0·2835 *g* Substanz lieferten 0·2698 *g* CO_2 = 0·0736 *g* = = 25·96% C und 0·1217 *g* H_2O = 0·0135 *g* = 4·76% H.
3. 0·1443 *g* Substanz gaben bei 18° und 742 *mm* Druck 65·4 cm^3 = 0·0752 *g* = 52·14% N.
4. 0·1032 *g* Substanz gaben bei 15° und 738 *mm* Barometerstand 46·4 cm^3 = 0·0536 *g* = 51·98% N.

Für Biuretdicyanamid $C_4H_9N_7O_2$

	berechnet:	gefunden:
C	25·67%	26·12%
H	4·81 „	4·77 „
N	52·41 „	52·06 „ .

Es entsteht also thatsächlich Biuretdicyanamid bei diesem Processe, vorausgesetzt, dass Harnstoff nicht in zu grossem Überschuss vorhanden ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in nachstehenden Sätzen zusammenfassen:

1. Biguanid erhält man in vereinfachter Weise durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumsalzen:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{C_2H_4N_4} + NH_3 = \underset{\text{Biguanid.}}{C_2H_7N_5}.$$

2. Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) entsteht:

a) Durch Vereinigung der Amidodicyansäure mit Ammoniak:

$$\underset{\text{Amidocyansäure.}}{CN-NH-CO-NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2}.$$

b) Durch Addition von Harnstoff und Cyanamid:

$$NH_2-CO-NH_2 + CN-NH_2 = NH_2-CO-NH-C(NH)-NH_2.$$

[1] L. c.

c) Durch Addition von Guanidin zu Cyansäure:

$$NH_2-C(NH)-NH_2 + CO-NH = NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2.$$

3. **Melamin** bildet sich:

a) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen für sich:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{3CH_5N_3} = \underset{\text{Melamin.}}{C_3H_6N_6} + 3NH_3$$

b) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen mit Dicyandiamid:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{CH_5N_3} + \underset{\text{Dicyandiamid.}}{C_2H_4N_4} = \underset{\text{Melamin.}}{C_3H_6N_6} + NH_3.$$

4. **Ammelin** entsteht durch Vereinigung von Biguanidsalzen mit Harnstoff:

$$\underset{\text{Biguanid.}}{C_2H_7N_5} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} = \underset{\text{Ammelin.}}{C_3H_5N_5O} + 2NH_3.$$

5. **Melanurensäure** (Ammelid) entsteht beim anhaltenden Schmelzen von Guanidincarbonat und Harnstoff im Überschuss; dabei reagirt das zuerst entstehende Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) auf Harnstoff:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin.}}{C_2H_6N_4O} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} = \underset{\text{Melanurensäure.}}{C_3H_4N_4O_2} + 2NH_3.$$

6. **Biuretdicyanamid** erhält man durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff nach molecularen Verhältnissen; dabei bildet sich jedenfalls zunächst Dicyandiamidin, von dem sich dann wahrscheinlich zwei Molecüle unter Austritt von Ammoniak zu Biuretdicyanamid vereinigen:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin.}}{2C_2H_6N_4O} = NH_3 + \underset{\text{Biuretdicyanamid.}}{C_4H_9N_7O_2}.$$

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1889.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Secretär der Classe verhindert ist, in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Erschienen ist das Heft VIII—X (October—December 1888) des 97. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Dr. Franz Hillebrand ausgeführte Arbeit: „Über die specifischen Helligkeiten der Farben. Beiträge zur Psychologie der Gesichtsempfindungen".

Folgende versiegelte Schreiben werden behufs Wahrung der Priorität vorgelegt:

1. Von Herrn Johann L. Schuster in Wien, mit der Aufschrift: „Versuch einer Classification einbasig verknoteter concreter Linien".
2. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Nied. Österr.), mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende Abhandlungen:

1. „Theorie der cyclischen Projectivitäten", von Prof. Adolf Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz.
2. „Zum Normalenproblem der Ellipse", von Herrn Karl Lauermann, Lehrer an der Bürgerschule in Grulich.

Das w. M. Herr Prof. Dr. v. Lang überreicht eine Abhandlung von W. Müller-Erzbach in Bremen, unter dem Titel: „Das Gesetz der Abnahme der Adsorptionskraft bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten."

Herr Dr. Robert Schram, Docent an der Universität Wien und prov. Leiter des k. k. Gradmessungsbureau, überreicht eine Abhandlung: „Reductionstafeln für den Oppolzer'schen Finsterniss-Canon zum Übergang auf die Ginzel'schen empirischen Correctionen."

Über das Morphin

von

Zd. H. Skraup und **D. Wiegmann.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Untersuchungen von Gerichten, Schrötter und O. Fischer haben mit Sicherheit ergeben, dass das Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ ein Derivat des Phenanthrens $C_{14}H_{10}$ ist. Über die ausserhalb des Phenanthrenringes anzunehmenden drei Kohlenstoffatome und weiter über die Bindung des Morphinstickstoffes sind die Nachrichten weit weniger bestimmt. Abgesehen von einigen Beobachtungen, dass bei energischen Processen aus dem Morphin Methylamin abgespalten wird, dessen Auftreten natürlich in der verschiedensten Art erklärt werden kann, liegen Angaben über den Zerfall von Alkylderivaten des Morphins vor, die mehr verwirren als aufklären.[1]

Denn während v. Gerichten und Schrötter[2] beobachtet haben, dass das Methylmorphäthinmethylhydroxyd beim Erhitzen neben einem Phenanthrenderivat $C_{15}H_{10}O_2$, als stickstoffhältiges Spaltungsproduct Methyläthylpropylamin liefert, dessen Propylgruppe doch nur dem Morphinmolekül entstammen kann, findet Hesse[3], dass das Methylmorphmethinmethylhydroxyd Trimethylamin, und nicht wie analog den Beobachtungen der erst-

---

[1] Vorliegende Untersuchung war beendet, als Knorr's Arbeit: Zur Kenntniss des Morphin's (Berl. Ber. 22,181) erschienen ist. Wir kommen auf dieselbe zum Schlusse unserer Mittheilung zurück.

[2] Berl. Ber. 15, 1484, 2179.

[3] Liebig's Annalen 222, 232.

genannten Chemiker zu erwarten gewesen wäre Dimethylpropylamin abspaltet.

Der erstangeführte Process führt zu der Annahme, dass der Morphinstickstoff mit der Propylgruppe verbunden sei, der zweite zu dem Schlusse, dass am Stickstoff Methyl angelagert ist.

Eine Entscheidung auf anderem Wege war umso wünschenswerther, als v. Gerichten und Schrötter blos die Bestimmung des Platingehaltes im Chloroplatinat ihres flüchtigen Spaltungsproductes beschreiben und Hesse garkeine analytischen Daten veröffentlicht hat. Bei solchen neuen Versuchen erschien es angezeigt, vom Morphin selbst auszugehen und damit jenen Irrungen auszuweichen, die durch Austausch und Platzwechsel von Alkylgruppen herbeigeführt werden können.

Einwirkung von Alkalien auf Morphin.

Wenn Morphin mit alkoholischer Kalilauge, mit Natriumäthylat oder Natriumamylat hoch erhitzt wird, spaltet es ein flüchtiges Amin ab, und daneben einen phenolartigen, nicht basischen Körper. Während es gelungen ist, Verhältnisse zu finden, unter welchen die Ausbeute an dem Amin wenig zu wünschen übrig lässt, waren wir, was das Phenol betrifft, weniger glücklich und haben wir deshalb seine Untersuchung vorläufig aufgegeben.

Von den vielen Vorversuchen sei nur jener kurz erwähnt, bei welchem Morphin mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol erhitzt wurde, weil unter diesen Bedingungen ganz erhebliche Mengen von Piperidin entstanden, die offenbar von dem Pyridin abstammen, das nach Haitinger in jedem käuflichen Amylalkohol vorkommt. Da Amylalkohol bei der Reduction stickstoffhältiger Verbindungen mit Natrium häufig verwendet wird, glauben wir unsere Erfahrung, so selbstverständlich sie auch ist, nicht verschweigen zu sollen.

Die vorhin erwähnte flüchtige Base entsteht am reichlichsten, wenn Morphin mit der 10- bis 15fachen Menge einer 20 Perc. Lösung von Ätzkali in Alkohol 4 bis 6 Stunden auf 180° erhitzt wird. Das Füllen und Entleeren der Erhitzungsröhren haben wir in einer Leuchtgasatmosphäre vorgenommen, ebenso wurde der

Röhreninhalt durch Leuchtgas in etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure übergedrückt; trotzdem war die Flüssigkeit immer dunkelbraun gefärbt; kohlige Reste, gasige Zersetzungsproducte oder andere Anzeichen einer totalen Zersetzung traten jedoch nicht auf.

Nach dem Eintritt in verdünnte Schwefelsäure scheiden sich reichlich lichtbräunliche Flocken eines leicht zersetzlichen Körpers *A* ab, der besonders im feuchten Zustand nachdunkelt und darum sofort entweder, wie weiter beschrieben, gereinigt oder nach sorgfältigem Waschen mit Wasser im Vacuum getrocknet wird.

Das bräunliche Filtrat von dieser festen Abscheidung gab an Äther nur sehr geringe Mengen einer nicht krystallisirenden Substanz ab, ebenso an andere Lösungsmittel; es wurde sofort mit Soda übersättigt und im Wasserdampfstrom destillirt, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagirten. Die Destillate flossen in überschüssige titrirte Salzsäure, so dass nach Beendigung der Destillation durch Titration die Menge des Morphinstickstoffs, der in flüchtige Producte übergegangen war, ermittelt werden konnte.

Die ersten Versuche haben wir in Glasröhren ausgeführt, später eiserne, sogenannte Druckrohre benützt, die an einem Ende zusammengeschweisst, am andern offenen mit einem Schraubengewinde und einem scharf zulaufenden Rande versehen waren. Der Verschluss erfolgte durch Aufschrauben eines kurzen Rohrstückes, das halb mit Blei ausgegossen, so dicht in den scharfen Rand einschnitt, dass auch nach mehrstündigem Erhitzen eine Gewichtabnahme nicht eintrat. Es empfiehlt sich das Blei vor jedesmaligem Gebrauch umzuschmelzen und die Oberfläche desselben blank zu putzen.

Die Substanz *A* löst sich in indifferenten Lösungsmitteln nur wenig auf; Alkalien lösen sie leicht, ebenso concentrirte Säuren, verdünnte Säuren schwierig. Die alkalische Lösung dunkelt an der Luft sehr rasch nach. Nachdem alle Versuche, den Körper aus Lösungsmitteln krystallisirt zu erhalten, oder ihn in ein leicht krystallisirendes Derivat umzuwandeln, entweder völlig fehlschlugen oder wegen äusserst schlechten Ausbeuten aufgegeben werden mussten, haben wir seine Reinigung durch partielle Fällung vorgenommen.

Zu diesem Behufe wird die fein zerriebene Substanz in wässerigem Alkohol suspendirt und in der Wärme Natriumbisulfit zugefügt, bis auf geringe dunkle Reste alles gelöst ist. Die filtrirte Lösung wird mit Wasser partiell gefällt, die erhaltenen Niederschläge durch nochmaliges Lösen in verdünntem Weingeist unter Zusatz von Bisulfit und Ausfällen mit Wasser weiter gereinigt. So gelingt es unter grossen Verlusten aus den letzten fast ungefärbten Lösungen durch Zusatz von viel Wasser fast reinweisse mikrokrystallinische Flocken niederzuschlagen, die weniger empfindlich wie die rohe Substanz, doch noch immer sehr zersetzlich sind und schon beim Trocknen über Schwefelsäure röthlich bis bräunlich verfärbt werden. Die Mutterlaugen der Fällung durch Destillation im Vacuum von Alkohol befreit, scheiden dieselbe Substanz ab, wie eine freilich nicht scharf stimmende Analyse und die Übereinstimmung aller Eigenschaften ergeben hat.

0·1802 *g* über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet gaben 0·4196 *g* CO_2 und 0·0966 *g* H_2O.
0·2348 *g* gaben 7·3 cm^3 N bei 240 und 733·6 *mm*

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_5$
C	63·50	64·3
H	5·95	5·9
N	3·84	4·4

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Dioxymorphins; ob sie thatsächlich ein so einfaches Morphinderivat ist, kann umso weniger entschieden werden, als alle Versuche sie genauer zu untersuchen resultatlos blieben. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, welche bei vorsichtiger Einwirkung prächtig roth färben. Wird z. B. die Substanz in heissem Alkohol suspendirt und Eisenchlorid zugefügt, so tritt bei gelindem Erwärmen unter gleichzeitiger Dunkelrothfärbung Lösung ein und Wasser schlägt dann ein rothes Pulver nieder, das frisch bereitet in Alkohol sehr leicht löslich ist und von Natriumbisulfit entfärbt wird; schon nach kurzer Zeit löst Alkohol, aber nur theilweise, und das Sulfit liefert eine bräunliche Substanz.

Flüchtiges Amin aus Morphin.

Durch die früher erwähnte Titration des alkalischen Destillates kamen wir zu der auffälligen Beobachtung, dass blos etwa 50 Perc. des Morphins in flüchtige Amine übergehen, auch wenn die Dauer der Einwirkung verlängert und die Concentration der Kalilauge erhöht wird. In der Mehrzahl der Versuche fanden wir 46—49 Perc., im Durchschnitt aller Bestimmungen 40 Perc., blos eine Bestimmung ergab 57 Perc., was auch einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann. Um jeden Irrthum auszuschliessen, sind schliesslich die eisernen Rohre nicht mehr, dafür Verbrennungsrohre verwendet worden, ohne aber andere Zahlen zu erhalten. Unter allen Umständen waren reichliche Mengen von einem stickstoffhältigen Körper vorhanden, der die Eigenschaften des Dioxymorphins besass.

Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat färbt sich beim Eindampfen gelblich bis bräunlich, bei genügender Concentration erstarrt es zu unregelmässig geformten tafelartigen Krystallen.

Ein Theil mit überschüssigem Platinchlorid vermischt setzte nach kurzer Zeit gelbrothe, einzeln angeordnete Prismen an, die vollständig homogen aussahen, dieselben Krystalle lieferte die Mutterlauge bei weiterem Einengen.

Sie verwittern nicht, sind in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich, ziemlich löslich in verdünntem Weingeist, nicht in Alkohol und Äther. Das so gewonnene Platinsalz schmilzt bei 205; ganz reine Substanz, wie sie aus der durch Destillation gereinigten Base erhalten wurde, aber bei 207—208°.

Analyse 1 ist mit dem direct dargestellten, Analyse 2 mit dem aus destillirten Amin gewonnenen Salz ausgeführt.

1. 0·2257*g* gaben 0·1125*g* CO_2 und 0·0832*g* H_2O sowie 0.0847*g* Pt.
2. 0·2138*g* gaben 0·0773*g* Pt.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_3H_9N)_2H_2PtCl_6$
C	13·59	—	13·62
H	4·11	—	3·78
Pt	37·52	37·15	36·93

Die flüchtige Base hat demnach die Zusammensetzung C_3H_9N, die Analyse des nicht weiter gereinigten Präparates zeigt weiter, dass Amine von anderem Kohlenstoffgehalte nur in Spuren beigemengt sein können.

Die Hauptmenge des Chlorhydrates, mit höchst concentrirter Kalilauge zerlegt, schied eine leichte wasserhelle Flüssigkeit von intensiv aminartigem, doch von dem des Trimethylamins verschiedenen Geruch ab. Sie wurde mit festem Ätzkali sorgfältig getrocknet und ging dann constant zwischen 34—35 uncorr. über. Nur wenige Tropfen destillirten noch bis 37°.

Der Siedepunkt des Amins schliesst das normale Propylamin aus, ebenso das Trimethylamin, liegt aber sehr nahe jenem des Isopropylamins für welches Gautier 31·5 als Siedetemperatur angibt.

Die Fraction 34—35 mit Wasser vermischt, mit Salzsäure neutralisirt und am Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure concentrirt, gab wasserhelle Krystalle, die rasch auf trockenes Porzellan gestrichen und allsogleich wieder über Schwefelsäure gestellt wurden, um sie von der beim Concentriren wieder gelb gewordenen Mutterlauge zu befreien.

Nach mehrtägigem Stehen zeigten sie den Schmelzpunkt 132, während Gautier als Verflüssigungspunkt des Isopropylaminsalzes 139·5 angibt. Da beim Einfüllen in die Capillarröhrchen merklich Wasser angezogen und deshalb der Schmelzpunkt leicht zu niedrig gefunden wird, haben wir unter häufigem Verreiben über Schwefelsäure, getrocknetes Salz möglichst rasch in mehrere Röhrchen eingefüllt, diese wieder über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt, nach etwa acht Tagen mit einem derselben die Schmelzpunktbestimmung ausgeführt und letztere in Zeiträumen von mehreren Tagen bis Wochen wiederholt. Schon bei der zweiten Bestimmung verflüssigte sich das Salz scharf bei 133° und dasselbe Resultat gaben alle späteren Wiederholungen.

Die Eigenschaften unseres Amins weichen von jenen des Isopropylamins zu sehr ab, um ohne weiters eine Identification zuzulassen. Hierbei ist noch zu erwägen, dass das vierte Isomere der Formel C_3H_9N, das Äthylmethylamin, noch nicht dargestellt ist, möglicherweise dem Isopropylamin in den Eigenschaften sehr nahesteht und deshalb das Amin aus Morphin auch das unbekannte Äthylmethylamin sein könne. Dazu kommt noch, dass die Morphinbase die Isonitrilreaction äusserst schwach gab, die Senfölreaction ganz versagte.

Es blieb deshalb nichts übrig als das Äthylmethylamin synthetisch darzustellen. Um den Vergleich zu erleichtern, haben wir das Amin aus Morphin noch in das Golddoppelsalz und in das saure Oxalat verwandelt. In beiden Fällen diente durch Destillation gereinigte Base.

Golddoppelsalz. Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorhydrates nach Zusatz der berechneten Menge Goldchlorid in zarten langen Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwierig löslich sind und bei 179—180 schmelzen.

0·2189 *g* gaben 0·1077 *g* Au

	Berechnet für $(C_3H_9N, HAuCl_4$	Gefunden
Au	49·24	49·20

Saures Oxalat. Es bildet weisse haarfeine Nadeln, die oft zu glänzenden Schuppen verwachsen sind, die in der Hitze in Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte schwierig löslich sind, und wiederholt aus absolutem Alkohol unkrystallisirt bei 154—155° schmelzen.

0·2222 *g* gaben 0·3238 g Co_2 und 0·1450 *g* H_2O

	Berechnet für $C_3H_9NC_2O_4H_2$	Gefunden
C	40·27	39·73
H	7·38	7·29

Darstellung des Äthylmethylamins.

Das gesuchte Äthylmethylamin bereiteten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf ein Gemisch von käuflicher 30 Perc. Äthylaminlösung und Äthylalkohol, bei 100° im geschlossenen Rohr. Nach dreistündigem Erhitzen wurden die freien Amine mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand bis zur Krystallisation gedampft, mit höchst concentrirter Kalilauge zerlegt und abermals Wasserdampf eingeleitet, welcher die vorher als jodwasserstoffsauren Salze gebundenen Basen übertrieb.

Im Kolben blieb neben Jodkalium ein nach dem Erkalten krystallisirendes Öl, das mechanisch vom ersteren getrennt, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwierig, ziemlich leicht in Wasser löslich, Jodkalium fällt es aus Wasser aus.

Die Krystalle, weisse lange Nadeln, lassen sich vorsichtig erhitzt, unverändert sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, grössere Mengen werden aber theilweise zerlegt, indem sich Jod abscheidet und Amingeruch auftritt; sie sind krystallwasserfrei und der Analyse nach das Äthyltrimethylammoniumjodid.

0·3035*g* Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3290*g* Ag I

	Berechnet für $C_2H_5(CH_3)_3NI$	Gefunden
I	58·9	59·0

Die durch Ätzkali frei gewordenen Basen haben wir nach dem Verfahren von Duvillier und Buisine[1] getrennt.

Die ziemlich concentrirte wässerige Lösung der Amine, mit der berechneten Menge Oxalsäureäther (50*g*) geschüttelt, schied nach kurzer Zeit weisse Nädelchen ab, deren Menge nach einigen Stunden nicht mehr zunahm. Sie waren Diäthyloxamid, das aus Wasser umkrystallisirt bei 178° schmolz.

0·2945*g* gaben 52·4*cm*³ N bei 22·5° und 732*mm*

	Gefunden	Berechnet für $(CO\,NH\,C_2H_5)_2$
N	19·33%	19·44

Das Filtrat von Diäthyloxamid mit Wasserdampf destillirt lieferte eigenthümlicherweise kein alkalisches Destillat, sondern bloss kleine Mengen Oxalsäureäther; es scheint also ein tertiäres Amin höchstens in Spuren entstanden zu sein.

Nach dem Erkalten hatten sich abermals Nädelchen des Diäthyloxamids abgesetzt und weitere Mengen desselben konnten noch mit Äther extrahirt werden.

Auch die mit Äther ausgezogene Substanz ist analysirt worden.

0·1400*g* gaben 0·2520*g* CO_2 und 0·1038*g* H_2O

	Gefunden	Berechnet
C	49·87	50·00
H	8·24	8·30

[1] Ann. chim. phys. (V) 23, 289.

Die vom Oxamid völlig befreite Lösung haben wir gemäss dem Vorschlag von Duvillier und Buisine stark verdünnt und anhaltend gekocht, um die vorhandenen Äther zu verseifen. Nach abermaliger Concentration erstarrte die Flüssigkeit allmälig zu einem Brei glänzender Blättchen, die von der zähen Mutterlauge nur derart zu trennen waren, dass sie zuerst, so gut es ging, auf der Saugpumpe filtrirt, dann öfter mit wenig wässerigem Alkohol angerieben und wieder abgesaugt wurden.

Sie schmelzen nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 113—114, sind in Wasser sehr leicht, schwieriger in Alkohol löslich und nach Zusammensetzung und Verhalten zweifellos saures oxalsaures Äthylamin.

0·2420*g* gaben 0·3114*g* CO_2 und 0·1505*g* H_2O

	Berechnet für $C_2H_5NH_2C_2O_4H_2$	Gefunden
C	35·5	35·1
H	6·6	6·9

0·5*g* in Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas überschüssigem Ätznatron destillirt, hierauf in bekannter Art mit Chlorcalcium gefällt, gaben 41·5% CaO, berechnet 41·48.

Das durch Natronlauge freigemachte Amin der Analyse 2 in das Chloroplatinat verwandelt zeigte die dem Äthylaminsalz zukommende Zusammensetzung.

0·2034*g* hinterliessen 0·0770*g* Pt.

Berechnet für $(C_2H_5.NH_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
38·1%	37·8

Aus der Mutterlauge des Äthylaminoxalats fallen nach weiterem Einengen weisse Nadeln aus, die sich sowohl durch ihre Form als durch den höheren Schmelzpunkt von der schon beschriebenen ersten Krystallisation auffallend unterscheiden. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt bis 154° und erhöht sich dann nicht mehr. Die Nadeln sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwieriger löslich, vorsichtig erhitzt lassen sie sich anscheinend unverändert sublimiren.

Die Analyse zeigte, dass das saure Oxalat des gesuchten Äthylmethylamins vorlag.

0·2428g gaben 0·3626g CO_2 und 0·1606g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_5)(CH_3)NH.C_2O_4H_2$
C	40·72	40·27
H	7·34	7·38

0·4011g lieferten in derselben Art behandelt wie beim Äthylaminoxalat beschrieben ist: 0·1465g CaO

	Gefunden	Berechnet
CaO	36·5%	35·97

Das aus dem Oxalat abgeschiedene Amin lieferte ein Chlorhydrat, das in Tafeln krystallisirt, die jenen des Salzes aus Morphin sehr ähnlich waren, deren Schmelzpunkt aber constant niederer, bei 126—127 lag. Sie waren etwas gelb gefärbt, die geringe Menge verhinderte eine weitere Reinigung.

Auf Zusatz von Goldchlorid gab das Chlorhydrat des Äthylmethylamins einen dichten Niederschlag, der in kaltem Wasser schwierig löslich, aus heissem umkrystallisirt werden konnte und dann lange Nadeln bildete, die dem Goldsalze aus Morhpin zum Verwechseln ähnlich, gerade so wie dieses bei 179—180 sich verflüssigten.

Aus dem Rest der Substanz haben wir das Chloroplatinat dargestellt, das in Ansehen und Löslichkeitsverhältnissen mit dem aus Morphin identisch ist und ebenso wie letzteres bei 208° schmilzt.

0·2529g gaben 0·0940g Pt, 0·1268g CO_2 und 0·0886g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_9N)_2H_2PtCl_6$
C	13·67	13·62
H	3·89	3·78
Pt	37·17	37.16

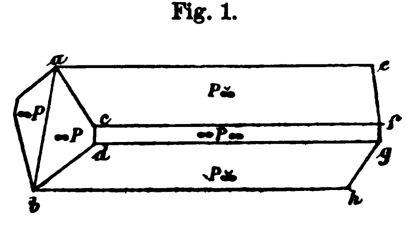
Herr K. Lippitsch hat die Verbindung krystallographisch untersucht und gleichzeitig auch Messungen mit dem Chloroplatinat der Morphinbase ausgeführt. Es hat sich herausgestellt,

dass die beiden Substanzen äusserst ähnlich, aber nicht völlig gleich krystallisiren. Er theilt uns mit:

„Krystalle lang gestreckt, nadelförmig, nach der optischen Untersuchung rhombisch. Es treten auf ∞P, $\infty P \infty$, $P \breve{\infty}$; ∞P immer schlecht entwickelt.

	Äthyl-Methylamin-Platinsalz	Platinsalz aus Morphin
$\infty P : \infty P$	$= 125°30'$	$= 127°30'$
$\infty P : \infty P \breve{\infty}$	$= 116\ 15$	$= 116\ 12$
$P \breve{\infty} : P \breve{\infty}$	$= 116\ 54$	$= 117\ \ 4$
$\breve{\infty} P \breve{\infty} : P \breve{\infty}$	$= 121\ 20$	$= 121\ 30$
$a : b : c$	$= 0 \cdot 5141 : 1 = 0 \cdot 6128$	$0 \cdot 4935 = 1 : 0 \cdot 6128$

Fig. 1.



Da die beiden Verbindungen dieselben Formen aufweisen, und nur die Differenz des einen Winkels von 2° vorliegt, sind sie wohl krystallographisch identisch, umsomehr als das Chlorplatinat des Isopropylamins, das noch in Betracht kommen könnte, nicht nur ganz andere Formen, sondern auch ein ganz anderes Axenverhältnis wie jenes der Morphinbase besitzt."

Da somit die Verbindungen des synthetischen Äthylmethylamins nur sehr geringfügig von jenen der flüchtigen Morphinbase abweichen, letztere aber von den beiden Propylaminen und dem Trimethylamin sich sehr wesentlich unterscheidet, kann über ihre Natur weiter kein Zweifel herrschen.

Auch noch auf anderem Wege gelang es das Amin aus Morphin als secundäre Base zu erkennen; es geht nämlich in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl erhitzt, zum grössten Theil in Äthyltrimethylammoniumjodid über, das alle Eigenschaften des Jodids aufweist, wie wir es als Nebenproduct der Darstellung von Äthylmethylamin erhalten haben. Die Isolirung geschah nach bekannten Methoden; erwähnt sei, dass zur Abscheidung der tertiären Basen Kaliumcarbonat genommen werden muss, da Ätzkali das quaternäre Jodid angreift.

0·2164*g* gaben 0·2359*g* Ag I

	Berechnet für $(C_2H_5)(CH_3)_3NI$	Gefunden
I	58·97	58·87

Nach Beendigung dieser Versuche konnten wir die letzten Zweifel durch einen Vergleich mit reinem Isopropylamin beseitigen, von dem Herr Tafel uns fast ein Gramm zu überlassen die Güte hatte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Es zeigte sich, dass das Isopropylamin die Isonitrilreaction ganz deutlich gibt, dass sein Chloroplatinat in schmalen zusammengewachsenen Blättern krystallisirt, die ganz verschieden von den vereinzelt ausgebildeten Prismen der Morphinbase aussehen, und bei 227—228° schmelzen; das salzsaure Isopropylamin, kurze Zeit bei 100° getrocknet, verflüssigte sich bei 153—55°, das Goldsalz, aus dem bei 100° getrockneten Chlorhydrat in Form flächenreicher gelber Täfelchen gewonnen, bei 72—73°. Nach all dem ist die aus Morphin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entstehende Base bestimmt Äthylmethylamin.

Da mit letzterem die ganze Reihe der Structur verschiedenen Isomeren der Formel C_3H_9N bekannt ist, erscheint eine Zusammenstellung ihrer charakteristischen Merkmale nicht überflüssig.

Tabelle I.

	Propylamin	Isopropylamin	Äthylmethylamin	Trimethylamin
Siedepunkt	49°	31·5°	34—35° S. u. W.	9·3°
Chlorhydrat	Blätter?	Würfel	Tafeln	Prismen
Schmzp.	155—158	139·5 ? / 153·55 S. u. W.	133° S. u. W.	?
Platinsalz	Nadeln	schmale Blätter	Nadeln	derbe Tafeln
Schmzp.	214° S. u. W.	227—228° S. u. W.	208° S. u. W.	240—45° Knorr
Goldsalz	lange Nadeln	Täfelchen	lange Nadeln	Krystallkörner
Schmzp.	169° S. u. W.	72—73° S. u. W.	179—180° S. u. W.	253° Knorr

In dieser Zusammenstellung sind die von uns ermittelten Daten mit S. und W. bezeichnet.

Nachschrift.

Die beschriebenen Versuche waren mit Ausnahme der mit dem Isopropylamin ausgeführten beendet, als uns die Mittheilung von L. Knorr zur Kenntniss des Morphins zukam, welche mit unseren schwer vereinbare Ergebnisse enthält. Denn während nach unseren Beobachtungen der Morphinstickstoff zwei Alkylgruppen bindet, und daher entgegengesetzt zu der bisherigen Annahme blos mit einer Valenz, mit dem Phenantrenreste verbunden sein kann, findet Knorr Thatsachen, welche, wie wir gern zugeben, ebenso bestimmt dafür sprechen, dass am Morphinstickstoff nur eine Alkylgruppe und zwar Methyl gebunden ist.

Die Entstehung von Trimethylamin aus Methylmorphimethinmethylhydroxyd liesse sich mit unserer Annahme allerdings unter der Voraussetzung in Zusammenhang bringen, dass die Äthylgruppe als Äthylen abgespalten wird, wie Hesse[1] schon bei anderer Gelegenheit erwähnt. Dann bleibt es aber noch immer unverständlich, dass Knorr aus dem Methylmorphimethin blos Dimethylamin und nicht, wie nach unseren Beobachtungen wahrscheinlich wäre, Dimethyläthylamin abgespalten hat.

Wir haben einen Augenblick an einen groben Versuchsfehler unserer Untersuchung gedacht und sie deshalb in den wichtigsten Theilen wiederholt, doch ohne die geringste Differenz auffinden zu können.

Wir erhielten das Äthylmethylamin und ohne merkliche Mengen anderer Amine auch dann, als wir Alkohol benützten, der zuvor über Oxalsäure destillirt wurde, (1), wir erhielten es auch bei Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge, (2), es entstand auch beim Erhitzen von weingeistigem Ätzkali und Codein. (3) In allen drei Versuchen haben wir die Chloroplatinate analysirt, letztere verflüssigten sich bei 208, nur das aus Codein bei 206°.[2]

---

[1] Liebig Ann. 222, 232.

[2] Beim Codein erhielten wir in sehr kleiner Menge auch gelbe, nicht hygroskopische Täfelchen, die unter dem Mikroskop Ähnlichkeit mit dem Chloroplatinat des Methylamins zeigten.

1. 0·2448*g* gaben 0.0899*g* Pt.
2. 0·2265*g* gaben 0·1100*g* CO_2, 0·0702*g* H_2O und 0·0830 *g* Pt.
3. 0·1848*g* gaben 0·0907*g* CO_2. 0·0569*g* H_2O und 0·0687*g* Pt.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	13·67	—	13·25	13·39
H	3·89	—	3·44	3·60
Pt	37·17	36·7	36·64	37·13

Es kann also nicht daran gezweifelt werden, dass das Äthylmethylamin blos durch Einwirkung des Ätzkali's auf Morphin (und auf Codein) gebildet wird, dass also das Morphin nebst einer Methyl- auch eine Äthylgruppe und beide sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden enthält.

Ebenso auffallend wie die Abweichung zwischen den Resultaten von L. Knorr und den unsrigen ist der schon früher bemerkte Umstand, dass wir nur etwa die Hälfte des Morphins zu spalten vermochten, während die andere im wesentlichen blos oxydirt wird.

Da wir unsere Untersuchung fortsetzen, enthalten wir uns heute jeder Vermuthung, in welcher Art diese verwirrenden Thatsachen erklärt werden könnten.

Wir fügen nur noch zu, dass bei unseren Versuchen zwei Morphinsorten verschiedener Provenienz das gleiche Verhalten zeigten, dass beide die charakteristischen Morphinreactionen gegeben haben, die eine auch in Morphinmethyljodid übergeführt wurde, das alle bekannten Eigenschaften besass, dass sich aber bei der Darstellung anderer Morphinderivate Schwierigkeiten einstellten, die seinerzeit auf Zufälligkeiten geschoben wurden. Ob jenen eine Bedeutung zuzuschreiben ist, müssen weitere Versuche lehren.

Zu einer Zeit, in der wir der Meinung waren, das Amin aus Morphin wäre Isopropylamin, haben wir das Verhalten von normalen Propylamin gegen alkoholische Kalilauge studirt. Dabei fanden wir, dass es unter genau denselben Bedingungen erhitzt wie die äquivalente Menge von spaltbarem Morphin unverändert bleibt.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

VI. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr F. O. Le Cannellier, Schiffslieutenant und Mitglied der französischen Expedition nach Cap Horn, dankt für die geschenkweise Überlassung eines Exemplares des Werkes über die österreichische Jan Mayen-Expedition.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten an der k. k. technischen Hochschule Edmund Ehrlich, betitelt: „Zur Oxydation des β-Naphtols."

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet zwei im botanischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Einkapselung des Protoplasmas mit Rücksicht auf die Function des Zellkernes", von Prof. G. Haberlandt.
2. „Zur Anatomie der Orchideen-Luftwurzeln", von Dr. Ed. Palla, Assistent dieses Institutes.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Raumcurven vierter Ordnung erster Art und die zugehörigen elliptischen Functionen", von Prof. Dr. G. Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven" (III. Mittheilung), von Dr. Karl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie“ (II. Mittheilung), von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. „Über Dislocationserscheinungen in Polen und den angrenzenden ausserkarpathischen Gebieten“, vorläufige Mittheilung von Dr. J. v. Siemiradzki in Lemberg.

Herr Prof. Dr. Anton Grünwald an der k. k. technischen Hochschule in Prag übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Inhaltsangabe: „Ergebnisse meiner bisherigen vergleichenden Untersuchung der Spectren des Kobalts und Nickels.“

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer in Wien übersendet ein geschlossenes Couvert zur Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: „Beitrag zur Systematik der Muscarien.“

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte.“

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse der allgemeinen cubischen Curve eingeschriebene Configurationen.“

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Darmgekröse und die Netze im gesetzmässigen und im gesetzwidrigen Zustand.“ (Mit 17 Abbildungen.)

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine aus Krakau eingesendete Abhandlung: „Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols“, von Dr. Ernst v. Bandrowski.

Das c. M. Herr Oberstlieutenant A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über einige elektrische Entladungserscheinungen und ihre photographische Fixirung“, welche die Resultate einer von demselben in

Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann Arthur Freiherrn v. Hübl unternommenen Untersuchung enthält.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien überreichte eine Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge des geologischen Baues der Insel Rhodus."

Herr Dr. E. Grünfeld in Wien überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. „Über die ausserwesentlich singulären Punkte der linearen Differentialgleichungen n^{ter} Ordnung."

2. „Über die Form derjenigen Systeme homogener linearer Differentialgleichungen erster Ordnung, welche nur reguläre Lösungen zulassen."

Das Gleichungssystem:

Herr Dr. Friedrich Bidschof in Wien überreicht eine Abhandlung: „Bestimmung der Bahn des Planeten (175) Andromache".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Venusdurchgänge 1874 und 1882. Bericht über die deutschen Beobachtungen, herausgegeben im Auftrage der Commission für die Beobachtungen der Venusdurchgänge in Berlin von dem Vorsitzenden dieser Commission A. Auwers. II. Bd. Berlin 1889; 4°.

Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols

von

Dr. Ernst v. Bandrowski.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

Das Diphenylparazophenylen[1] und seine Homologen, über welche ich demnächst zu berichten gesonnen bin, müssen als Derivate des bis nun unbekannten Parahydrazophenylens $C_6H_4\langle{NH \atop NH}$ betrachtet werden, ebenso wie das derzeit unbekannte Chinonimid $C_6H_4\langle{NH \atop O}$ als Muttersubstanz das Chinonphenylimids und der Chinontolylimide anzusehen ist. Es war demnach interessant zu erfahren, ob und auf welche Weise diese Körper zu erhalten wären, ebenso welch' chemisches Verhalten dieselben aufweisen.

Der kürzeste Weg zur Synthese der fraglichen Körper bot sich offenber in einer zweckmässig ausgeführten Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols. Beide Substanzen sind, wie bekannt, sehr oxydabel; bei der Einwirkung stärker oxydirend wirkender Agentien geben beide sehr leicht das Chinon, und ihre wässerigen Lösungen bräunen sich schon an der Luft, was unstreitig einen Oxydationsvorgang bezeichnet. Ich nahm mir vor zuerst zu ermitteln, in welcher Weise dieser letztere Process vor sich geht, und erlaube mir schon jetzt, obwohl die Untersuchung noch nicht zu Ende geführt ist, die bis heute

---

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1887, 523.

[2] Ebenda Jahrg. 1888, 98.

erhaltenen Resultate vorzulegen und dies in Ansehung der im III. Hefte der diesjährigen „Berichte“[1] erschienenen Abhandlung O. Fischer's und E. Hepp's über die Oxydation des Ortophenylendiamins.

Oxydation des Paraphenylendiamins.

Bei der Abscheidung des Paraphenylendiamins aus seinem Chlorhydrat mittelst Ammoniak beobachtete ich, dass die alkalische Mutterlauge schon nach einigen Stunden sich mit einer grünlichen Krystallhaut bedeckt und dass dieselbe mit der Zeit zunahm. Diese Beobachtung gab Anlass zu eigens angestellten Versuchen, deren Resultat dahin ausfiel, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine ammoniakalisch wässerige Lösung des Paraphenylendiamins, letzteres zu einem Körper von der Formel $C_6H_6N_2$ oxydirt wird. Die Reaction erfolgt quantitativ gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2+O=H_2O+C_6H_6N_2$$

Wird eine wässerige, ammoniakalische Lösung des Paraphenylendiamins, oder was viel bequemer, seines Chlorhydrats der Luft ausgesetzt, so scheiden sich schon nach einigen Stunden an der Oberfläche dunkelgrüne, roth durchscheinende nadelförmige Krystalle; dieselben fallen mit der Zeit zu Boden und machen neuen an der Oberfläche Platz. Der beschriebene Vorgang geht äusserst langsam von statten; so z. B. beanspruchte eine wässerige Lösung von 12*g* Paraphenylendiamin zur totalen Oxydation nicht weniger als circa vier Monate, wobei etwa 10*g* der obigen Krystalle erhalten wurden.

Der Oxydationsprocess kann jedoch erheblich beschleunigt werden, wenn derselbe durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt, oder wenn durch die wässerige Lösung des Diamins ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet wird, wobei noch die Anordnung getroffen werden kann, dass der überschüssig entweichende Sauerstoff in den nachfolgenden Gefässen zur weitern Oxydation Verwendung findet.

In beiden Fällen, sowohl bei der langsamen, wie bei der beschleunigten Oxydation, resultirt ein und derselbe Körper, obwohl im ersten Falle derselbe in Folge der sehr langsamen

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Jahrg. 1889.

Abscheidung in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, im zweiten dagegen in Krystallflittern erhalten wird. Der Körper wurde in beiden Fällen direct, ohne weitere Reinigung analysirt. Das Ergebniss war folgendes:

I. $0\cdot2228\,g$ der (durch langsame Oxydation erhaltenen) Substanz gaben $0\cdot5524\,g$ CO_2 und $0\cdot1162\,g$ H_2O.

II. $0\cdot2310\,g$ der Substanz (erhalten wie in I) gaben $0\cdot5676\,g$ CO_2 und $0\cdot1200\,g$ H_2O.

III. $0\cdot132\,g$ der (durch Sauerstoffstrom erhaltenen) Substanz gaben $0\cdot3278\,g$ CO_2 und $0\cdot0698\,g$ H_2O.

IV. $0\cdot1038\,g$ Substanz (erhalten wie bei I) gaben $24\,cm^3$ N bei $B = 738$ $t = 21$ $w = 18\cdot425$.

V. $0\cdot102\,g$ Substanz (erhalten wie bei I) gaben $23\cdot5\,cm^3$ N bei $B = 756$ $w = 16\cdot346$ $t = 19$.

VI. $0\cdot0892\,g$ Substanz (erhalten wie bei III) gaben $21\,cm^3$ N bei $B = 732$ $w = 12\cdot699$ $t = 15$.

Somit erhalten			Berechnet nach der Formel		
			$C_6H_8N_2$	$C_6H_6N_2$	$C_6H_4N_2$
C = 67·60	67·01	67·72	C = 66·66	67·94	69·23
H = 5·79	5·77	5·87	H = 7·40	5·66	3·84
N = 25·65	26·05	26·52	N = 25·94	26·41	26·92

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass dem Körper die empirische Formel $C_6H_6N_2$ zukommt.

Der Körper stellt je nach der Erzeugungsweise entweder gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, oder bronzefarbene Krystallblätter vor. Er ist sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist oder Benzol löslich. Schmilzt bei 230—231°; nach dem Schmelzen bläht er sich auf, was eine Zersetzung andeutet. Er hat schwach basische Eigenschaften, löst sich in starken Säuren mit dunkelbrauner Farbe; beim längeren Kochen tritt Zersetzung ein, was schon an dem Farbenwechsel der Lösung erkenntlich ist. So z. B. wird der Körper von kalter Salzsäure nur schwierig gelöst, leicht jedoch beim Kochen, wobei die Lösung

intensiv-carmoisinroth wird. Die gelbbraune schwefelsaure Lösung des Körpers wird beim Erwärmen blauviolett und setzt mit Wasser verdünnt einen dunklen amorphen Niederschlag ab.

Mit Essigsäureanhydrid wird der Körper acetylirt, und zwar bildet sich sowohl beim kürzeren Erwärmen in offener Eprouvette, wie auch beim dreistündigen Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohre ein Monoacetylderivat von der Formel $C_6H_5N_2(C_2H_3O)$. Dasselbe aus Nitrobenzol umkrystallisirt bildet prächtige, zinnoberrothe Kryställchen, die bei 294° unter Zersetzung schmelzen und in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich sind. Bei der Analyse lieferten:

0·2428*g* Substanz 0·5624*g* CO_2 und 0·1484*g* H_2O
0.2244*g* Substanz 0·5244*g* CO_2 und 0·1372*g* H_2O
0·1735*g* Substanz gaben 28 *cm*³ N bei $B = 747$ $t = 22$ $w = 19·659$

also gefunden			Formel $C_6H_5N(C_2H_3O)$ verlangt
C = 63·18	63·72		C = 64·00
H = 6·78	6·77		H = 6·66
N =		17·95	N = 18·66

Die Bildung eines Monoacetylderivates weist darauf hin, dass der Körper $C_6H_6N_2$ wohl kein Hydrazophenylen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right.$ ist, welche Ansicht wohl mit sonstigen Eigenschaften des Körpers übereinstimmt, wie z. B. seiner Schwerlöslichkeit, hohen Schmelzbarkeit und zuletzt mit der Thatsache, dass bei Einwirkung reducirender Agentien, namentlich Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, das Paraphenylendiamin nicht regenerirt wird.

Oxydation des Paraamidophenols.

Das Paraamidophenol gehört, wie ich mich überzeugt habe, zu den leichtest oxydabeln Körpern. Seine an der Luft erzeugte Lösung trübt sich in Folge der Oxydation auf Kosten der auf-

gelösten Luft schon nach einigen Minuten so, dass es schwer kommt, den Körper auf gewöhnliche Art aus Wasser umzukrystallisiren; diese Operation kann nur in sauerstoffreiem Medium ausgeführt werden.

Um den Oxydationsprocess kennen zu lernen, wurden wässerige Lösungen des Paraamidophenols entweder der Einwirkung der Luft oder eines Sauerstoffstromes ausgesetzt. In beiden Fällen vollzieht sich dieselbe Reaction; im ersten Falle natürlich langsamer, im Allgemeinen jedoch viel schneller, als bei dem Paraphenylendiamin. Es erscheinen fadenartige, dunkelgrüne Kryställchen, die, sobald die Reaction zu Ende war, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abtrocknen direct analysirt wurden. Das Ergebnis der Analyse war:

0·1130 *g* Substanz gaben 0·2788 *g* CO_2 und 0·0488 *g* H_2O
0·2174 *g* Substanz gaben 25 cm^3 N bei $B = 741$ $t = 21$ $w = 18·495$

Gefunden		Berechnet nach C_6H_7NO	oder C_6H_5ON
C = 67·29		C = 66·05	C = 67·29
H = 4·79		H = 6·40	H = 4·67
N = 12·82		N = 12·84	N = 13·08

Somit kommt dem Körper die Formel C_6H_5NO zu. Die Ausbeute an dem Producte ist theoretisch, da z. B. aus 1 *g* Paraamidophenol, etwa 0·85 *g* des Oxydationsproductes gewonnen wurden. Die Reaction ist demnach gemäss der Gleichung

$$C_6H_4(NH_2)(OH) + O = H_2O + C_6H_5NO$$

verlaufen.

Der Körper C_6H_5NO stellt fadenartige, dunkelgrüne rothschimmernde Kryställchen; dieselben lösen sich sehr wenig in Wasser, leichter in Weingeist, gar nicht in Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 228°, wobei jedoch die Substanz zersetzt wird. Er zeigt ein eigenthümliches und interessantes Verhalten Säuren und Basen gegenüber insoferne, als es von beiden Agentien gelöst wird. Von Säuren wird es mit schön blauer Farbe gelöst, welche Farbe mit Schwefelsäure so intensiv

ist, dass dadurch selbst minimalste Mengen des Körpers erkannt werden können. Alkalische Lösungen des Körpers sind rothviolett und scheiden beim Neutralisiren oder beim Kochen (ammoniakalische) den ursprünglichen Körper unverändert ab. Dieses eigenthümliche Verhalten des Körpers wird wohl ein gewichtiges Moment bei der Aufklärung seiner Natur abgeben. Dieselbe ist noch nicht erschlossen, doch kann mit aller Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass der Körper nicht das gesuchte Chinonimid $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix} \right.$ ist, da es weder ein Acetylderivat bildet, noch bei der Reduction das Paraamidophenol regenerirt. Im Gegentheile bildet sich dabei ein Leukoproduct, das sehr leicht und fast momentan den Ausgangskörper rückbildet.

Es wäre verfrüht, Ansichten betreffs der Constitution der obig genannten Körper aufzustellen; dies möge meinen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung gelangte ich zu einer bequemen und quantitativ genauen Darstellungsmethode des Körpers $C_6H_6N_2$. Dieselbe besteht darin, dass eine ammoniakalisch wässerige Lösung von dem Paraphenylendiaminchlorhydrat mit einer wässerigen Lösung des Ferridcyankaliums langsam versetzt wird. Das Oxydationsproduct scheidet sich nach einiger Zeit in schönen, goldglänzenden Krystallblättchen ab. Die näheren Details behalte ich einer spätern Mittheilung vor.

Zur Oxydation des β-Naphtols

von

Edmund Ehrlich.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde,[1] gelingt es bei Beobachtung bestimmter Verhältnisse das β-Naphtol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Weise zu oxydiren, dass eine Säure von dem gleichen Kohlenstoffgehalte entsteht, welche als *o*-Zimmtcarbonsäure erkannt wurde. Bei dieser Oxydation des β-Naphtols findet also keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen statt, sondern bloss eine Sauerstoffanlagerung unter gleichzeitiger Lösung einer Kohlenstoffbindung und zwar an der Stelle, wo sich die Hydroxylgruppe im Moleküle des β-Naphtols befindet.

Die Reaction verläuft aber nicht glatt. Es bilden sich nicht unerhebliche Mengen eines Farbstoffes von zweifellos complicirter Zusammensetzung und harzartige Körper, wodurch die Ausbeute an *o*-Zimmtcarbonsäure bedeutend herabgedrückt wird.

Ausserdem konnte ich neben der *o*-Zimmtcarbonsäure noch einen neuen krystallisirbaren Körper isoliren, welcher den Charakter einer Säure hat. Die geringe Ausbeute ($2^0/_0$) und die zeitraubende Darstellung der neuen Säure erschwerten die Beschaffung grösserer Mengen für die eingehendere Untersuchung wesentlich, so dass ich mich begnügen musste, vorläufig bloss die wichtigsten Charakteristica der Säure und ihrer Derivate festzustellen.

Man verfährt zur Darstellung der Säure zweckmässig in folgender Weise.

---

[1] E. Ehrlich und R. Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1888, S. 527.

Zu einer Auflösung von 100*g* β-Naphtol und 100*g* Kaliumhydroxyd in 3*l* Wasser lässt man eine Lösung von 200*g* Kaliumpermanganat in 4*l* Wasser mittelst eines Hebers unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle einfliessen. Es ist zweckmässig durch zeitweiliges Einwerfen von Eisstücken jede Temperaturerhöhung hintanzuhalten. Nach kurzem Stehen der Reactionsflüssigkeit wird das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das dunkelbraune Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Es scheiden sich rothe Flocken eines Farbstoffes aus, welche sofort abfiltrirt werden. Das gelbgefärbte Filtrat wird mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Nach 36stündigem Stehen hat sich am Boden und den Wänden des Gefässes eine braune Harzkruste ausgeschieden, welche auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet wird. Die über der harzigen Ausscheidung stehende klare Flüssigkeit enthält nicht unbedeutende Mengen von *o*-Zimmtcarbonsäure, welche durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden können.

Die Gesammtmenge der neuen Säure ist in der Harzausscheidung neben *o*-Zimmtcarbonsäure enthalten und kann aus derselben nach folgender Methode leicht abgeschieden werden.

Die vollständig trockene braune Masse wird mit ätherhaltigem Alkohol mehrere Male am Rückflusskühler ausgekocht und der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols bis auf einen kleinen Rest eingeengt. Aus der so erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine bräunlichweisse krystallinische Masse aus, welche durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von der klebrigen Mutterlauge getrennt wird. Kocht man die Krystallmasse mit wenig verdünntem Alkohol aus, so geht vorzüglich *o*-Zimmtcarbonsäure in Lösung, während die in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche neue Säure als gelbweisser, körniger Rückstand hinterbleibt.

Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem zweifachen Volumen heissen Wassers versetzt. Es scheiden sich bald fast weisse, kleine aber schön ausgebildete Täfelchen der Säure aus, während kleine Mengen noch beigemengter *o*-Zimmtcarbonsäure

in der Lösung bleiben. Um aber jede Spur der letzteren zu entfernen, ist meist ein nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nothwendig. Die Schwierigkeit der absoluten Trennung beider Säuren ist auch die Ursache, dass in der eingangs erwähnten Arbeit der Schmelzpunkt der *o*-Zimmtcarbonsäure selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren gegen die von Gabriel und Michael[1] angegebenen Zahlen immer zu hoch gefunden wurde, da der *o*-Zimmtcarbonsäure noch immer eine Spur der damals noch unbekannten, weit höher schmelzenden Säure anhaftete.

Da die so gewonnene Substanz sich in Alkalien noch immer mit gelber Farbe löste, also noch färbende Substanzen enthielt, wurde sie zur Herstellung eines tadellos reinen Präparates für die Zwecke der Analyse in das Baryumsalz übergeführt, dieses einigemale umkrystallisirt und aus dem reinen Salze die Säure wieder abgeschieden.

Die Analyse der bei 100° bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz lieferte die in folgendem angeführten Zahlen, wobei sich die unter I und II angeführten Werthe auf durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz verschiedener Darstellung beziehen, die unter III und IV angegebenen Resultate aber mit vollkommen reinen Präparaten erhalten wurden, welche aus dem viermal umkrystallisirten Baryumsalz durch Lösen desselben in heissem Wasser, Ausfällen der Säure mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus verdünntem Alkohol dargestellt wurden.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$
	I	II	III	IV	
C....	75·58	75·72	75·61	75·86	75·95
H....	4·24	4·05	3·84	3·81	3·80
O....	—	—	—	—	20·25

Die Säure bildet harte, farblose, schön ausgebildete Täfelchen von rhombischer Begrenzung und hohem Lichtbrechungsvermögen. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Eisessig und Äther, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Sie schmilzt in reinem

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft X, 2200.

Zustande bei 281° C, bei höheren Temperaturen bildet sie ein Sublimat und zersetzt sich unter Verkohlung und Entwicklung zimmtsäureartig riechender Dämpfe. Ein Acetylproduct oder eine Verbindung mit Phenylhydrazin konnte ich nicht erhalten.

Das durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhaltene Ammoniumsalz ist sehr unbeständig. Schon beim Stehen der Lösung an der Luft, rascher beim Eindampfen oder über Schwefelsäure entweicht das Ammoniak vollständig, während die freie Säure sich ausscheidet.

Die Säure verhält sich, wie in Folgendem gezeigt werden soll, wie eine zweibasische; es scheinen jedoch die beiden durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome sehr verschiedenen chemischen Werth zu besitzen, wenigstens bilden sich mit Leichtigkeit nur Salze, welche ein Atom Metall enthalten.

Das Baryumsalz, $(C_{20}H_{11}O_4)_2 Ba+7H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen Blättchen; es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich. Man erhält es durch Versetzen einer heissen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Baryumacetat; beim Erkalten krystallisirt das Salz aus und wird aus siedendem Wasser neuerdings umkrystallisirt.

Die Analyse des bei 105° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes führte zu folgenden Zahlen. (Mit I und II sind Präparate verschiedener Darstellung und Reinheit, mit III ist das viermal umkrystallisirte Salz bezeichnet.)

	Gefunden			Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba+7H_2O$
	I	II	III	
Ba	15·04	15·13	15·21	15·35
H_2O	13·94	13·66	14·04	14·11

	Auf wasserfreie Substanz bezogen:			Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba$
Ba	17·48	17·58	17·69	17·86

Ähnlich schön krystallisirend sind das Calcium- und Strontiumsalz.

Das Silbersalz, $C_{20}H_{11}O_4Ag$, eine weisse, amorphe Masse, wird zweckmässig aus dem Baryumsalz dargestellt. Die kalt-

gesättigte Lösung desselben wird mit neutralem Ammoniumsulfat zersetzt, das herausfallende Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)$ Ag
Ag	25·07	25·53

Monoäthyläther. Die Säure wird mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, die Lösung mit Alkohol vermischt und mit einem Überschuss von Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man giesst sodann von etwa ausgeschiedenem Jodkalium ab, entfernt den Alkohol und das unzersetzte Jodäthyl durch Abdestilliren bis auf einen kleinen Rest und giesst die concentrirte Flüssigkeit in Wasser. Die sich ausscheidenden, bräunlichen Klumpen werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die trockene Masse wird hierauf mit Chloroform übergossen, wobei schon in der Kälte der grösste Theil in Lösung geht, während unveränderte Säure zurückbleibt und abfiltrirt wird. Das gelbgefärbte Filtrat versetzt man mit wenig Alkohol und lässt an einem warmen Orte langsam verdunsten. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so erhält man immer unreine Krystalle, denen ein klebriges Harz hartnäckig anhaftet. Die aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden grossen, farblosen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_4$
C	76·34	76·74
H	4·66	4·64

Der Monoäthyläther krystallisirt in harten, farblosen Krystallen, ist in Chloroform sehr leicht, weniger in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 123—124°.

Zur Bestimmung der Basicität der Säure wurde die Köttstorfer'sche Zahl[1] ermittelt, das ist die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche 1 *g* der Substanz zur Sättigung verbraucht. Die Säure wurde mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalt 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und der Überschuss des von der Säure nicht gebundenen Kalihydrats mit titrirter Salzsäure zurückgemessen; als Indicator diente Phenolphtaleïn.

Es ergab sich als Mittel mehrerer Versuche, dass die Säure 344·3 *mg* Kalihydrat zur Sättigung verbraucht hatte; die Rechnung führt bei der Annahme, dass ein Molekül der Säure zwei Moleküle Kalihydrat absättige, zur Zahl 355·1.

Aus der bei diesem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes wurde die Säure unverändert abgeschieden.

Reduction mit Natriumamalgam.

Unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes nimmt die Säure leicht zwei Atome desselben auf und geht in eine Hydrosäure über.

2 *g* der Säure werden in einem Kolben in 400 cm^3 Wasser vertheilt und mit circa 100 *g* zwei bis dreiprocentigem Natriumamalgam einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man giesst nach der Beendigung der Reaction vom Quecksilber ab und versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Es fällt ein voluminöser, sich leicht ballender Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Die durch Liegen an der Luft getrocknete Substanz löst sich in kaltem Chloroform fast vollständig auf; etwa unveränderte Säure bleibt dabei ungelöst und kann abfiltrirt werden. Da sich aus der Chloroformlösung die Hydrosäure schlecht abscheidet und mit dem letzten Rest des Chloroforms einen dicken, schwer krystallisirenden Syrup bildet, ist es zweckmässig etwas Alkohol hinzuzufügen, wodurch man bei langsamem Verdunsten der Lösung schön ausgebildete, dicke Tafeln der neuen Hydrosäure erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure vollständig rein.

---

[1] Zeitschrift f. analyt. Ch. 18, 199.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellung lieferte folgende Zahlen.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$
C....	75·21	75·42	75·47
H....	4·40	4·39	4·40
O....	—	—	20·13

Die Hydrosäure bildet farblose Krystalle oder weisse krystallinische Krusten, löst sich reichlich in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Benzol. In Acetylchlorid löst sie sich leicht auf, bleibt aber, selbst längere Zeit damit gekocht, unverändert, enthält also keine freien Hydroxylgruppen.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 223—224°. Erhitzt man höher, so beginnt die geschmolzene Säure bei ungefähr 265° plötzlich ohne sichtbare, tiefergehende Zersetzung ausser einer Gelbfärbung reichlich Gasblasen zu entwickeln.

Man kann sich leicht überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist. Man bringt die Hydrosäure zu dem Ende in ein zur Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen, zieht dasselbe zu einer langen, rechtwinkelig gebogenen Capillare aus, welche man unter Barytwasser münden lässt. Erhitzt man die Säure, so beginnt über 265° eine Gasentwicklung, und bald bewirken die durch das Barytwasser streichenden Bläschen einen reichlichen Niederschlag, welcher in Salzsäure unter Aufbrausen löslich ist.

Titrirt man die Säure in weingeistiger Lösung mit Kalilauge bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, so tritt die erste deutliche Rothfärbung dann ein, wenn fast genau auf ein Molekül der Säure ein Molekül Kalihydrat verbraucht worden ist.

Es würde 1*g* der Säure zur Sättigung mit der einfachen molekularen Menge Alkali 176·42*mg* Kalihydrat verlangen, während 179·80*mg* gefunden wurden.

Die Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet jedoch allmälig, selbst nach neuerlichem Zusatz von Kalilauge. Es wird also noch Alkali verbraucht.

Die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl in der früher angegebenen Weise zeigte, dass 1*g* Hydrosäure 353·19*mg* Kalihydrat zur vollständigen Absättigung erfordern, d. i. fast

genau die auf 1 *g* Substanz bezogene zweifache molekulare Menge Kalihydrat, welche zu 352·84 *mg* berechnet wurde. Aus der bei dem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes konnte die Hydrosäure unverändert abgeschieden werden.

Die Hydrosäure ist also ähnlich der früher beschriebenen Säure zweibasisch, und zwar enthält sie eine Carboxylgruppe offenbar in einer labilen Stellung, was schon aus der Leichtigkeit, Kohlensäure abzuspalten, hervorgeht.

Henriquez[1] erwähnt einer Säure $C_{20}H_{14}O_8$, die er als Nebenproduct in geringer Menge bei der Oxydation des α-Naphtols mit Kaliumpermanganat erhält. Es ist leicht möglich, dass diese Säure mit der oben beschriebenen Hydrosäure in näherer Beziehung steht, was durch die beiden Säuren gemeinsame Kohlensäureabspaltung bei ungefähr gleichen Temperaturen noch wahrscheinlicher wird.

Von den Salzen der Hydrosäure wurde blos das Baryumsalz, $(C_{20}H_{12}O_4)$ Ba + $2H_2O$, untersucht, da die meisten anderen Salze schwer von constantem Metallgehalt herzustellen sind.

Man versetzt die stark ammoniakalische Lösung der Säure mit essigsaurem Baryt und lässt die Flüssigkeit unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen. In dem Maasse als Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht, beginnt an den Wänden die Krystallisation des Baryumsalzes in sehr harten, kleinen Wärzchen, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Das Baryumsalz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet, giebt es sein Krystallwasser nicht vollständig ab, sondern hält fast ein Molekül desselben zurück.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}BaO_4+2H_2O$
Ba	27·64	28·02
H_2O	4·69	7·36.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XXI, S. 1614.

VIII. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1889.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Ritter v. Brücke übersendet eine Abhandlung für die Sitzungsberichte, betitelt: Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Herrn Konrad Zindler in Graz: „Zur Theorie der Netze und Configurationen."

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung."

Das c. M. Herr Prof. Siegm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Durch Licht bedingte Verschiebung des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung."

Herr Dr. J. Herzig überreicht eine von Dr. S. Zeisel und ihm verfasste Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (III. Mittheilung). Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hugo Strache im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

v. Kuffner'sche Sternwarte in Wien (Ottakring). Publicationen. I. Bd. (Mit 12 Tafeln.) Herausgegeben von dem Leiter dieser Sternwarte Norbert Herz. Wien, 1889 4°.

Malvoz, M. Ernst, Sur le Mécanisme du Passage des Bactéries de la Mère au Foetus. Bruxelles, 1887; 8°.

Meunier, M. Alph., Le Nucléole des Spirogyra. Lierre, 1887; 8°.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien.

Vor Kurzem ist in Wien eine Schrift von Ludwig Grossmann im Selbstverlage des Verfassers erschienen, betitelt: Anhang zum theoretischen Theile des Werkes: „Die Mathematik im Dienste der Nationalöconomie. Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung, eine neue wissenschaftliche Errungenschaft auf dem Gebiete der reinen Mathematik“. Das Titelblatt dieser Druckschrift enthält die Bemerkung: „Priorität gewahrt durch die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien.“

Herr Ludwig Grossmann hat allerdings unter dem 24. Jänner d. J. ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität bei der kaiserl. Akademie eingereicht, und zwar mit der Aufschrift: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung.“ Um jedoch einer irrthümlichen Auffassung zu begegnen, sieht man sich veranlasst, den folgenden Sachverhalt bekannt zu geben.

Die mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie nimmt seit Jahren auf Grund einer Bestimmung ihrer Geschäftsordnung versiegelte Briefe zum Zwecke der Wahrung der Priorität über Ersuchen jedes Einsenders in Verwahrung, aber der Inhalt ist ihr nur durch ein Schlagwort auf der Aussenseite des versiegelten Briefes bekannt. Die Classe ist daher selbstverständlich ganz ausser Stande, über den Werth oder Unwerth der einzelnen übersendeten Schriftstücke zu urtheilen.

Wien, am 16. März 1889.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

J. Stefan,
Vicepräsident
der kaiserl. Akademie der Wissenschaften
als Vorsitzender.

E. Suess,
Secretär.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

von

J. Herzig und S. Zeisel.

III. Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1889.)

Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali.

Wir haben vor Kurzem gezeigt[1], dass alkalische Lösungen des Phloroglucins dieses in seiner secundären, beziehungsweise bisecundären Form enthalten und dementsprechend bei Einwirkung von Alkyljodiden nicht Äther des Trihydroxylbenzols, sondern hexalkylirtes Triketohexamethylen neben alkylirten bisecundären Phloroglucinen und deren Äthern entstehen lassen.

Es lag uns nun ob, zu untersuchen, ob sich nicht auch bei anderen Phenolen unter gleichen Umständen eine analoge Umlagerung vollzieht. Ein positives Ergebniss war von vornherein indess nur bei solchen mehrwerthigen Phenolen zu erwarten, in deren Umlagerungsproducten eine zwischen zwei Carbonylen in der Orthostellung befindliche Gruppe CH_2 oder CHX entstehen kann. Denn nur in solchen Gruppen können für Wasserstoffatome leicht Alkoholradicale substituirt werden, welche, schwerer beweglich als jene, einmal eingetreten, ganz oder theilweise verhindern, dass die gebildete ketonartige Verbindung in eine von der ursprünglichen Phenolform abstammende zurückgeht. Dieser

[1] Monatsh. f. Chemie. IX. 217 und IX. 882, siehe auch Margulies Monatsh. f. Chemie. IX. 1045. Die Arbeit von Margulies hat sich als der Revision bedürftig erwiesen. Er wird in kurzer Zeit selbst über seine neuen Beobachtungen berichten.

Bedingung entsprechen Phenole, welche mindestens zwei in der Metastellung befindliche Hydroxyle enthalten.

Die Erfahrung hat diese Voraussicht bestätigt, wenigstens so weit sie sich bloss auf metahydroxylirte Benzole bezieht.

Wir weisen in dieser Abhandlung nach, dass neben den eigentlichen Phenoläthern aus Resorcin-, Diresorcin-, Oxyhydrochinon- und Pyrogallolkalium durch Jodäthyl Gemenge gebildet werden, welche, obwohl in Kali unlöslich, daher frei von bloss partiell ätherificirten Phenolen, dennoch einen beträchtlich geringeren Äthoxylgehalt aufweisen, als die entsprechenden Di-, beziehungsweise Triäthyläther. Überdies hat die Elementaranalyse gezeigt, dass auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich oft nicht unbedeutend über die von den Phenoläthern verlangten Werthe erhebt.

Wir haben uns, die Isolirung der einzelnen neben einander entstandenen Verbindungen einer späteren, hoffentlich nicht zu fernen Zeit vorbehaltend, vorläufig mit der Analyse der rohen Gemische begnügt, da sie ja in ihren Ergebnissen vollkommen ausreicht, die Frage in der allgemeinen Form, wie wir sie oben angedeutet, zu entscheiden.

Die erhaltenen analytischen Werthe lassen sich nur deuten, wenn man annimmt, dass in den aufgezählten Fällen Äthylgruppen nicht bloss an die Stelle von Hydroxylwasserstoff, sondern auch für Wasserstoff eingetreten sind, der unmittelbar an Kohlenstoff gebunden war. Dieser Schluss setzt aber nothwendig voraus, dass durch Wasserstoffwanderung aus den ursprünglichen Phenolen ketonartige Verbindungen entstanden sind, die reactive Methylengruppen, also den Atomcomplex $—CO—CH_2—CO—$[1] enthalten.

So könnten — um unsere Vorstellungen an einem speciellen Beispiele zu veranschaulichen — aus *m*-Dihydroxybenzol[2] die

[1] Im umgelagerten Pyrogallol wäre der Complex —CO—CHOH—CO— anzunehmen.

[2] Wir möchten hier bemerken, dass wir bereits ein Tetraäthylresorcin, welches ein Äthoxyl enthält, in Händen haben, sowie eine Verbindung, deren Kohlen- und Wasserstoffgehalt gut, deren Äthoxylgehalt annähernd für Triäthylresorcin mit zwei Äthoxylgruppen stimmte. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist indess noch nicht abgeschlossen.

Metallverbindungen des secundären Resorcins und aus diesen äthylirte Abkömmlinge, die der secundären oder secundär-tertiären Form angehören, entstehen, Verbindungen, für welche Formeln, wie die folgenden, in Anspruch genommen werden müssten:

CH
HC CO
Ae
H_2C C
H
CO

CH
HC CO
Ae
HC C
H
COH

CH
HC CO
Ae
HC C
H
COAe

CH
HC CO
Ae
H_2C C
Ae
CO

u. s. w.

Mit Vorstellungen ähnlicher Art kann man mutatis mutandis an die Deutung des Verhaltens der anderen mehrwerthigen Phenole bei der Alkylirung in alkalischer Lösung herantreten.

Von Metadioxybenzolen, welche noch eine dritte von Hydroxyl verschiedene substituirende Atomgruppe enthalten, haben wir bisher bloss die *mm*-Dioxybenzoësäure in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. Hier machten wir aber die Erfahrung, dass die Gegenwart des Carboxyls die mehrerwähnte Umlagerung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen völlig zu verhindern scheint.

Der Vollständigkeit halber, und um die Grenzen der von uns aufgefundenen Regelmässigkeit festzustellen, haben wir auch den Verlauf der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf die alkalischen Lösungen von Hydrochinon und Brenzkatechin studirt. Hier erhielten wir trotz grossen Überschusses des Jodids und Kaliumhydroxyds ausschliesslich und in fast theoretischer Ausbeute die Diäthyläther, welche bereits in rohem Zustande den für diese Verbindungen berechneten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Äthoxylgehalt zeigten.[1]

---

[1] Diese Versuche haben uns nebenher Anlass geboten, ältere Beobachtungen Anderer über Hydrochinon- und Brenzcatechindiäthyläther zu berichtigen.

Dieses Verhalten lässt eine doppelte Deutung zu. Entweder ist intramolekulare Wasserstoffwanderung bei Brenzcatechin und Hydrochinon überhaupt unter den von uns eingehaltenen Bedingungen unmöglich, oder die schliessliche vollständige Überführung dieser Phenole in ihre Diäthyläther erfolgt, weil diese Reaction unter den Versuchsbedingungen nicht umkehrbar ist, während die auf Wasserstoffwanderung beruhende Umlagerung nach beiden Richtungen erfolgen kann.

Wird bei Metaphenolen die Umkehr der Umlagerung aus der Keton- in die Phenolform ganz oder theilweise unmöglich gemacht durch die Anlagerung von Alkylen an Kohlenstoff, so fällt dieser die Labilität der secundären Form störende Umstand bei Ortho- und Paradioxybenzol weg, weil die hier auftretenden Methylengruppen vermöge der grösseren Entfernung von einer der beiden Carbonylgruppen nicht in derselben Weise reactiv sein können, wie die in unmittelbarer Nachbarschaft zweier CO-Reste befindlichen.

Resorcin.

20 *g* reinen Resorcins wurden in Alkohol gelöst, alkoholische Kalilauge, welche 40 *g* Kaliumhydroxyd enthielt, hinzugefügt und in die am Rückflusskühler kochende Flüssigkeit 112 *g* Jodäthyl zutropfen gelassen. Die weitere Verarbeitung und Isolirung des in Kali unlöslichen öligen Reactionsproductes (*A*) geschah in ganz derselben Weise, wie wir sie bei der Äthylirung von Phloroglucin beschrieben haben.

Der in Kali lösliche Theil wurde abermals mit der oben angegebenen Menge Jodäthyl und Kali behandelt und so nach entsprechender Verarbeitung ein zweiter Antheil indifferenten Öles erhalten (*B*). Die geringe Menge nach der zweiten Äthylirung entstandener, in Kali löslicher Körper wurde nicht weiter berücksichtigt.

(*A*) betrug 11 *g*, (*B*) 16·8 *g*.

Für die Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung wurde (*B*) bei 100° im Vacuum getrocknet.

I 0·211 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5625 *g* CO_2 und 0·1664 *g* H_2O.

II 0·1779 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3918 *g* AgJ.

III 0·2066 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·4558 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
	I	II	III	
C	72·70	—	—	72·29
H	8·76	—	—	8·43
OC_2H_5	—	42·16	42·25	54·22

(*A*) wurde bloss der Äthoxylbestimmung unterworfen und zu diesem Zwecke gleichfalls bei 100° C. im Vacuum getrocknet.

0·2609 *g* Substanz lieferten 0·6942 *g* AgJ.

In 100 Theilen gefunden:

OC_2H_5 .... 50·94

(*A*) stand daher dem Resorcindiäthyläther in der Zusammensetzung viel näher als (*B*), enthielt jedoch eine noch immer merkliche Menge von äthoxylärmerer Substanz.

Diresorcin.

Das Mengenverhältniss des Diresorcins, Jodäthyls und Kaliumhydroxyds, sowie die Art der Verarbeitung wichen in nichts von dem bei der Äthylirung des Phloroglucins Gesagtem ab. Die aus 20 *g* Diresorcin erhaltene gesammte Menge des in Kali unlöslichen, anfangs öligen, nach einiger Zeit theilweise krystallisirenden Productes betrug 26·5 *g*. Die von dem zähen Öle getrennten, aus heissem Alkohol umkrystallisirten Krystalle wogen 4·5 *g* Sie schmolzen bei 108—110° C. Durch diesen Schmelzpunkt, sowie durch ihre sehr geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol und endlich ihre Zusammensetzung gab sich diese Substanz als der bereits von Pukall[1] dargestellte Diresorcinäthyläther zu erkennen.

0·3011 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·8025 *g* CO_2 und 0·2165 *g* H_2O.

---

[1] Ber. d. d. ch. G. XX. 1143.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
C.....	72·68	72·72
H	7·98	7·88

Der von dem Diresorcinäthyläther getrennte ölige Antheil der Reactionsproducte schied auch bei Winterkälte keine feste Substanz mehr ab.

Für die Analyse wurde das Öl bei 100° C. im Vacuum getrocknet.

I 0·3626 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·9800 *g* CO_2 und 0·2674 *g* H_2O.

II 0·1824 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3962 *g* AgJ.

III 0·4074 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·8893 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
	I	II	III	
C........	73·70	—	—	72·72
H........	8·19	—	—	7·88
OC_2H_1....	—	41·54	41·78	54·54

Oxyhydrochinon.

Bezüglich der Darstellung des in Kali unlöslichen Äthylirungsproductes gilt vollständig das beim Phloroglucin Gesagte. Doch wurde die Äthylirung in einer Wasserstoffatmosphäre vollzogen. In Beginn der Reaction trat vorübergehende Violettfärbung auf.

Das Oxyhydrochinon verdanken wir der Güte des Herrn Professor v. Barth, dem wir an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen. Es war aus Hydrochinon durch Schmelzen mit Natron dargestellt und im Laufe der Zeit, welche seit der Darstellung verflossen war, stark nachgedunkelt. Im Übrigen wurde es uns als ziemlich rein bezeichnet.

Das durch Äthylirung von 20 *g* Oxyhydrochinon gewonnene in Lauge unlösliche Product betrug 19·2 *g*. Wir erhielten es in Form eines braunen, eigenthümlich aromatisch riechenden, öligen Liquidums. Es zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, auch

dann nicht, als eine Spur des von Will[1] dargestellten Oxyhydrochinontriäthyläthers eingestreut und abgekühlt wurde Herrn Professor Will sind wir für Überlassung einer Probe dieses so kostbaren Präparates zu grossem Danke verpflichtet.

Für die Analyse wurde das Product bei 100° C. im Vacuum getrocknet.

I 0·2657 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6822 *g* CO_2 und 0·2146 *g* H_2O.
II 0·3075 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·8077 *g* AgJ.
III 0·2343 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·6139 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	
C	70·02	—	—	68·57
H	8·97	—	—	8·57
OC_2H_5	—	50·28	50·17	64·28

Pyrogallol.

20 *g* reinen Pyrogallols wurden in derselben Weise, jedoch in Wasserstoffatmosphäre, äthylirt wie das Phloroglucin. Wir erhielten 17·8 eines in Kali unlöslichen Productes, welches bei Zimmertemperatur flüssig, in der Kälte theilweise krystallinisch erstarrte. Es wurde in rohem Zustande, bei 100° C. im Vacuum getrocknet, analysirt.

I 0·3594 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·9239 *g* CO_2 und 0·2938 *g* H_2O.
II 0·1957 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·5590 *g* AgJ.
III 0·3890 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 1·1034 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	
C	70·11	—	—	68·57
H	9·08	—	—	8·57
OC_2H_5	—	54·69	54·30	64·28

---

[1] Will und Pukall, Ber. d. d. ch. G. XX. 1119.

Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 39° C. und waren daher identisch mit dem bereits von Hofmann[1] dargestellten Pyrogalloltriäthyläther.

Dioxybenzoesäure ($CO_2H:OH:OH = 1:3:5$).

20 *g* reiner Säure, welche uns Herr Professor Barth freundlichst zur Verfügung stellte, wurden in alkoholischer Lösung zweimal nacheinander mit je 45 *g* Ätzkali und der äquivalenten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung konnten die Ester der entstandenen äthylirten Dioxybenzoësäuren vielleicht neben dem Ester unverändert gebliebener Dioxybenzoësäure und allenfalls neben anderen bei dieser Reaction gebildeten indifferenten Verbindungen vorhanden sein.

Nach Entfernung des Äthers wurde behufs Verseifung der Ester mit überschüssigem alkoholischen Kali gekocht, von Alkohol befreit, der alkalische Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahirt. Die wässerige, mit Äther erschöpfte Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern an Äther eine krystallisirende Substanz ab, welche nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Entfärben mit Thierkohle den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der von Barth und Sennhofer[2] beschriebenen *mm*-Diäthoxyldioxybenzoësäure aufwies.

Der von der noch alkalischen Lösung der Verseifungsproducte abgehobene Äther hinterliess nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade eine geringe Menge eines schwer flüchtigen Öles, welches sich bei wiederholter Behandlung mit kochender alkoholischer Kalilauge als unverseifbar erwies. Seine Menge betrug schliesslich 0·6 *g*. Barth und Sennhofer scheinen etwas Ähnliches beobachtet zu haben. Wenigstens geben sie in der citirten Abhandlung an, dass das Product der Äthylirung der Dioxybenzoësäure grösstentheils verseifbar sei.

Aus den von uns ausgeführten Analysen dieses neutralen Körpers konnten wir keine einfache und plausible Formel ableiten

[1] Ber. d. d. ch. G. II. 798.

[2] Ann. Ch. Ph. 164, 124.

Vielleicht kommen wir noch darauf zurück. Er enthielt 69·5% C, 9·26% H und 39·06% OC_2H_5.

Die Diäthoxylbenzoësäure ergab folgende Werthe:

I 0·3241 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·7487 *g* CO_2 und 0·2020 *g* H_2O.

II 0·2680 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz ergaben bei der Äthoxylbestimmung 0·6039 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOH$
	I	II	
C	63·00	—	62·85
H	6·92	—	6·67
OC_2H_5	—	43·15	42·85

Brenzcatechin.

15 *g* reinen Brenzcatechins lieferten in derselben Weise wie das Resorcin — jedoch in Wasserstoffatmosphäre — äthylirt und ebenso weiter verarbeitet, 20·7 *g* eines in Kali unlöslichen Öles, welches nach längerem Stehen fast vollkommen erstarrte. Es besass schon ohne jede Reinigung, bloss im Vacuum bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung des Brenzcatechindiäthyläthers.

0·1168 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3277 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5	53·62	54·21

Der Schmelzpunkt der erstarrten und scharf abgepressten Verbindung lag bei 43—45° C. und änderte sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz wieder der Analyse unterworfen.

I 0·3118 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 0·8273 *g* CO_2 und 0·2368 *g* H_2O.

II 0·1836 *g* ebenso getrockneter Substanz ergab bei der Äthoxylbestimmung 0·5167 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·36	—	72·29
H	8·44	—	8·43
OC_2H_5..	—	53·88	54·21

Es war demnach aus Brenzcatechin fast ausschliesslich — 92% der theoretischen Menge — der zugehörige Diäthyläther entstanden.

Wir möchten hier bemerken, dass Brenzcatechindiäthyläther von Koelle,[1] der es durch Destillation von diäthylprotocatechusaurem Calcium mit Kalk dargestellt hat, als flüssig beschrieben worden ist.

Hydrochinon.

30 *g* reinen Hydrochinons wurden zweimal nacheinander mit einem Überschusse von KOH und C_2H_5J in alkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt. Für je ein Molekül Hydrochinon wurden so zweimal je drei Moleküle Kaliumhydroxyd und die dem letzteren äquivalente Menge Jodäthyl in Anwendung gebracht. Vorübergehend war intensive Grünfärbung wahrnehmbar. Nach Beendigung der Einwirkung war die über dem ausgeschiedenen Jodkalium stehende Flüssigkeit weingelb gefärbt. Nachdem Ätzkali bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt worden war, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei schied sich eine reichliche Menge einer krystallisirten Substanz aus, welche mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Verbindung in Form kaum gefärbter fettiger Krystallblättchen, die bei 70—72° schmolzen und ihren Schmelzpunkt trotz dreimaligen Umkrystallisirens aus verdünntem Alkohol nicht änderten.

Die Substanz besass die Zusammensetzung des reinen Hydrochinondiäthyäthers

I 0·3806*g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 1·0078*g* CO_2 und 0·2867*g* H_2O.

[1] Ann. Ch. Ph. 159, 245.

II $0\cdot2287\,g$ ebenso getrockneter Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung $0\cdot6452\,g$ AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·21	—	72·29
H......	8·37	—	8·43
OC_2H_5..	—	54·02	54·21

Über diesen Äther liegen Angaben von Rakowsky[1] vor, der, wie wir, mit alkoholischer Ätzkalilösung arbeitete, und von Nietzki,[2] der sich statt dessen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung bediente. Trotz dieser anscheinend unwesentlichen Modificationen in der Darstellung, weichen die Angaben beider Autoren bezüglich des Schmelzpunktes des Hydrochinondiäthyläthers stark von einander ab. Er liegt nach Rakowsky bei 70—72° C., nach Nietzki bei 124° C.

Wir haben uns, um diesen Widerspruch aufzuklären, bemüssigt gesehen, die Verbindung genau nach Nietzki darzustellen. Wir erhielten aber auch dann ein Product vom Schmelzpunkte 70—72° und derselben Zusammensetzung wie wir sie bei dem mit Hilfe von Kali dargestellten vorgefunden hatten.

I $0\cdot3308\,g$ der nach Nietzki dargestellten Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt $0\cdot8793\,g$ CO_2 und $0\cdot2487\,g$ H_2O.

II $0\cdot2874\,g$ derselben Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung $0\cdot8047\,g$ AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·49	—	72·29
H......	8·35	—	8·43
OC_2H_5..	—	53·62	54·21

Der von Nietzki angegebene Schmelzpunkt muss daher als unrichtig bezeichnet werden.

[1] Neues Handwörterbuch d. Ch. II, 560.

[2] Ann. Ch. Ph. **215**, 145.

Wie das Brenzcatechin, liefert demnach auch das Hydrochinon bei Behandlung selbst mit einem grossen Überschusse an Jodäthyl und Kali fast ausschliesslich seinen Diäthyläther. Wir haben aus 30 *g* Hydrochinon 42·5 *g* Hydrochinondiäthyläther erhalten, das sind 94% der berechneten Menge.

Wir beabsichtigen in ähnlicher Weise, wie hier, noch zahlreiche andere reine Phenole und Phenole gemischten Charakters zu untersuchen und gleichzeitig das eingehendere Studium einzelner dieser eigenthümlichen Alkylirungsprocesse zu betreiben in ähnlicher Art, wie wir dies beim Phloroglucin gethan haben und noch thun.

Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. G. Goldschmiedt u. Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Vor etwa zwei Jahren hat Bernthsen[1] gezeigt, dass der Chinolinsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser entzogen wird, und sich das Anhydrid der genannten Säure bilde; die Analogie zwischen Chinolinsäure und Phtalsäure geht aber nach genanntem Forscher noch weiter, indem es ihm gelang, aus Chinolinsäureanhydrid und Resorcin, durch Erhitzen, eine dem Fluoresceïn entsprechende Substanz darzustellen, die er „Fluorazein" [2] nannte. Bei Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht eine, der aus Phtalsäureanhydrid unter gleichen Verhältnissen entstehenden *o*-Benzoylbenzoesäure, analog constituirte β-Benzoylpicolinsäure.

Wir haben nun mit der von dem Einen von uns entdeckten Papaverinsäure, welche als Derivat der Cinchomeronsäure anzusehen ist, und mit letzerer selbst, sowie mit Chinolinsäure eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche zeigen, dass auch bei diesen Dicarbonsäuren mit benachbarten Carboxylen, das Verhalten ein durchaus ähnliches ist, wie bei der Phtalsäure.

Wir erlauben uns die Resultate unserer Arbeit, die noch nicht abgeschlossen ist, vorläufig mitzutheilen, weil dieselbe uns noch längere Zeit beschäftigen wird und auch noch auf andere

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 20. S. 1208.

[2] Diese Substanz entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte, auch durch Erhitzen der Chinolinsäure selbst mit Resorcin. Ich habe deren weitere Untersuchung aufgegeben, weil inzwischen Bernthsen's Publication erschien. G.

Säuren ausgedehnt werden soll. Wir haben hier zunächst in Aussicht genommen: die Acridinsäure und stickstoffhältige Säuren, welche der Diphensäure analog zusammengesetzt sind, wie die *m*-Dipyridyldicarbonsäure und die α- und β-Phenylpyridindicarbonsäure.

Wir beginnen mit der Beschreibung der mit Cinchomeronsäure ausgeführten Versuche:

Cinchomeronsäureanhydrid.

Cinchomeronsäure löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid unter Dunkelfärbung auf. Im Vacuum scheidet sich das Anhydrid in grossen sechsseitigen Tafeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden. Schmelzpunkt 76—77°. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

Die Analyse[1] führt zur Formel

N
—CO
CO—O

Cinchomeronsäuremonoäthylester.

Entsteht bei Behandlung des Anhydrids mit absolutem Alkohol. Aus Benzol wird er in tafelförmigen bei 131—33° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Analyse stimmte mit den aus der Formel $C_5H_3N\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5}$ berechneten Zahlen überein. Der in Wasser lösliche, bisher nicht bekannte Ester, wird selbst beim Kochen durch Wasser nicht verseift. Silbernitrat erzeugt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt, wie die Analye zeigte, das Silbersalz $C_5H_3N\langle{}^{COOAg}_{COOC_2H_5}$ in langen Nadeln liefert.

Cinchomeronsäuremonomethylester.

Wird aus dem Anhydrid und Methylalkohol erhalten. Er schmilzt bei 152—54° und verhält sich ähnlich dem Äthylester.

[1] Das analytische Material wird in einer ausführlichen Publication mitgetheilt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäureanhydrid.

Aus der Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid in Benzol, fällt trockenes Ammoniak einen weissen, voluminösen, an der Luft sehr leicht zerfliesslichen Niederschlag. Nach dem Verdunsten des Benzols im Vacuum bleibt ein mikrokrystallinischer Rückstand, dessen Zusammensetzung dem des cinchomeronaminsauren Ammoniums $C_5H_3N\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\end{cases}$ entspricht. Die Substanz beginnt, im Röhrchen erhitzt, bei 50—60° zu sintern, schmilzt aber erst bei 228—29°.

Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes cinchomeronaminsaures Silber, aus heissem Wasser in Gestalt mikroskopischer Nädelchen zu erhalten. Das Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und so die freie Cinchomeronaminsäure $C_5H_3N\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$ als bei 237° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln isolirt.

Cinchomeronsäureimid.

Erhitzt man cinchomeronaminsaures Ammonium im Luftbade auf 120°, so sintert es unter Bräunung stark zusammen, indem es Wasser und Ammoniak abgiebt; der Rückstand ist unzersetzt sublimirbar. Das Sublimat hat die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimids und stellt ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 229—30° dar.

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen von cinchomeronsaurem Ammonium auf 210° erhalten. Es schmilzt bei dieser Temperatur unter heftigem Aufschäumen (Wasser- und Ammoniakverlust). Durch Sublimation des Rückstandes im luftverdünnten Raume wird das Imid in reinem Zustande erhalten. Es löst sich leicht in heissem Wasser. Die aus der Lösung auskrystallisirende Substanz hatte den Schmelzpunkt 229—30°, wie das Imid, aber die Zusammensetzung der Cinchomeronaminsäure.

Ob diese letztere mit der aus cinchomeronaminsaurem Silber dargestellten Säure identisch oder nur isomer ist, konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Es wird unsere nächste Aufgabe sein, diese Frage, sowie die durch die verschiedene Stellung der beiden Carboxyle zum Stickstoffe gegebenen Isomerieverhältnisse, auch bei den übrigen beschriebenen Derivaten der Cinchomeronsäure zu studiren.

Die Papaverinsäure ist Cinchomeronsäure, in welcher ein Benzolwasserstoff durch den Rest $C_6H_3\begin{cases} OCH_3(4) \\ OCH_3(3) \\ C_1H_2\ (1) \end{cases}$ ersetzt ist; wie der Eine von uns bewiesen hat, kommt ihr nachstehende Constitution zu:

OCH₃ | OCH₃ | CH₂ | N | COOH | COOH

Papaverinsäureanhydrid.

Diese Substanz entsteht ebenfalls leicht beim Kochen von Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheidet sich Nichts aus. Im Exsiccator über Kalk krystallisirt das Anhydrid in Form kleiner zu kugeligen Aggregaten vereinigter Nadeln aus, die aus Benzol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 169—70°. Der Körper, dessen Zusammensetzung nach der Analyse der Formel des Papaverinsäureanhydrids entspricht, sublimirt unzersetzt, und vereinigt sich leicht mit Wasser zur Säure.

Wird dieses Anhydrid mit absolutem Alkohol gekocht, oder kocht man Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid und Alkohol, so wird der

Papaverinsäuremonoäthylester

gebildet. Weisse, atlasglänzende verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkte 187—88°. Die Zusammensetzung war durch Analyse controllirt.

Der Ester wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit am Wasserbade nahezu zur Trockene verdampft; sie erstarrte beim Erkalten zu Nadeln eines Ammoniaksalzes, welches aber nicht jenes der Estersäure war; es hatte vielmehr Verseifung stattgefunden und es lag das Ammoniumsalz der Papaverinaminsäure vor, welches sich mit Silbernitrat umsetzt.

Papaverinaminsaures Silber

ist eine in Nadeln krystallisirende lichtbeständige Substanz

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3-CH_2-C_5H_3N\!<\!\!\begin{matrix} CONH_2 \\ COOAg \end{matrix}$$

aus welcher bisher die freie Säure noch nicht dargestellt worden ist.

Einwirkung von Ammoniak auf Papaverinsäureanhydrid.

Gasförmiges, trockenes Ammoniak fällt aus der Lösung des Anhydrids in Benzol einen weissen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung demjenigen des papaverinaminsauren Ammoniaks entspricht. Bis jetzt ist das Imid hieraus noch nicht erhalten worden.

Chinolinsäure.

Ein Versuch, aus chinolinsaurem Ammoniak durch Erhitzen das Imid dieser Säure darzustellen, zeigte, dass auch hier bei 205° Wasser und Ammoniak entweicht; bisher ist es uns aber noch nicht gelungen, den Rückstand, der sublimirbar ist, von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Reaction wird weiter verfolgt werden. Das von Bernthsen zuerst erhaltene Anhydrid der Chinolinsäure ist, wie wir gefunden haben, auch unzersetzt sublimirbar und liefert mit absolutem Alkohol den Monoäthylester, der bei 130—31° schmilzt.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempski (Wien, VII., Breitegasse 8) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. BAND. IV. bis V. HEFT.

Jahrgang 1889. — April und Mai.

(Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1889.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. und 5. Heftes April und Mai 1889 des XCVIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

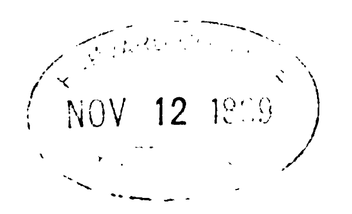
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



IX. SITZUNG VOM 4. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 25. März d. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Universitätsprofessor Dr. Franz Cornelius Donders in Utrecht.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X (October—December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Die Organisations-Commission des Congrès international de Zoologie in Paris ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem anlässlich der Weltausstellung 1889 vom 5. bis 10. August in Paris tagenden Congresse ein.

Die Société Géologique de France ladet zur Theilnahme an der am 18. August d. J. in Paris stattfindenden ausserordentlichen Versammlung dieser Gesellschaft ein.

Herr Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz dankt für die ihm zur Vollendung seiner geologischen und petrographischen Untersuchungen im Hohen Gesenke der Sudeten von der kaiserlichen Akademie bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth übersendet eine in Gemeinschaft mit Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: „Über Bestandtheile der *Herniaria*.“

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeit von Dr. F. Streintz: „Über ein Silber-Quecksilber-Element und dessen Beziehung zur Temperatur.“

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine von Dr. Carl Brunner im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Oberrealschule in Karolinenthal ausgeführte Arbeit: „Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls."

Ferner übersendet Herr Prof. Maly eine von Dr. Robert Leipen im chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit, unter dem Titel: „Notizen über Caffeïn."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure," von L. Storch und
2. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd," von C. Lopéz und L. Storch.

Die vorgenannten beiden Arbeiten wurden im chemisch-analytischen Laboratorium (Prof. W. Gintl) der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag ausgeführt.

3. „Studien über die schleunige Gährung," Arbeit aus dem pflanzenphysiolog.-chemischen Institute der k. Universität in Agram von Dr. Ernst Kramer.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslav Brauner in Prag vor, mit der Aufschrift: „Zweite Mittheilung über eine Anomalie des periodischen Systems."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Prof. A. Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Die Quintupellage collinearer Räume."

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, betitelt: „Geologische Küstenforschungen zwischen Grado und Pola am adriatischen Meere, nebst Mittheilungen über ufernahe Baureste," welche die Ergebnisse einer im vorigen Jahre mit Unterstützung der kaiserl. Akademie vorgenommenen Untersuchung enthält.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fresenius, R., 1. Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgarten-Bad zu Berlin. Wiesbaden, 1888; 8°; 2. Chemische Analyse der Kaiser Friedrich-Quelle (Natron-Lithionquelle zu Offenbach am Main. Wiesbaden 1889; 8°.

Miller-Hauenfels, A. R. v. Richtigstellung der in bisheriger Fassung unrichtigen mechanischen Wärmetheorie und Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Ätherbewegungen. Wien 1889; 8°.

Über Bestandtheile der *Herniaria*

von

L. Barth und **J. Herzig.**

Aus dem k. k. I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Einem von verschiedenen Seiten geäusserten Wunsche entsprechend, wurde in die demnächst erscheinende 7. Ausgabe der österreichischen Pharmacopoë auch das sogenannte Bruchkraut (*Herniaria glabra* und *Herniaria hirsuta* L.) aufgenommen, eine krautartige Pflanze aus der Familie der *Caryophyllaceae*, welche unter andern auch der Wiener Flora angehört, als Volksmittel schon lange im Gebrauche steht und auch in den Pharmacopoëen einiger anderen Länder schon früher Aufnahme gefunden hatte. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob in dieser Pflanze wirklich ein physiologisch wirksamer Stoff enthalten sei und im bejahenden Falle, womöglich seine Natur festzustellen.

Über die Resultate dieser Untersuchung berichten wir im folgenden und wollen nur hinzufügen, dass Herr Hofrath Professor Vogl die Freundlichkeit hatte, das zur Untersuchung verwendete Materiale (*Herniaria hirsuta*) zu prüfen und seine vollkommene Reinheit, die Abwesenheit jeder anderen Pflanzenspecies zu constatiren, für welche Prüfung wir ihm an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

In der Literatur ist eine frühere Bearbeitung dieses Gegenstandes schon verzeichnet.

Über einen krystallisirten Bestandtheil der *Herniaria* liegt nämlich eine Notiz von Gobley[1] vor, welcher denselben auf folgendem Wege aus der Pflanze dargestellt hat. Die Blätter wurden

---

[1] Journal de Pharm. et de chimie. Ser. 4, Bd. XX., p. 270.

zu einem groben Pulver zerstossen und mit 85 % Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wird nach dem Verjagen des Alkohols mit der genügenden Menge Wasser zur Syrupconsistenz angerührt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt eine stark riechende grüne Masse, der man durch Aufkochen mit Wasser die von Gobley Herniarin genannte Substanz entziehen kann. Die wässerigen Auszüge scheiden beim Erkalten Krystalle aus, welche in der Regel noch grüngefärbt sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle erhält man sie rein weiss von constantem Schmelzpunkt und zur Analyse vollkommen geeignet.

Bei der Darstellung des Herniarins haben wir diese Angaben Gobley's genau befolgt und sind auch so ziemlich zu demselben Resultate gelangt. Über die Ausbeute gibt er nichts an und wir wollen daher bemerken, dass wir aus je einen Kilo der Pflanze ungefähr 2 *g* des reinen Herniarins erhalten konnten. Der starke Geruch des ätherischen Auszuges verliert sich bei der successiven Reinigung immer mehr, so dass das reine Herniarin im trockenen Zustande in der Kälte fast gar keinen Geruch besitzt. Hingegen kommt beim Erhitzen auf 100° oder beim Schütteln mit Wasser ein Geruch zum Vorschein, der ganz deutlich an den des Cumarins erinnert.

Den Schmelzpunkt des Herniarins fanden wir constant bei 117—118° (uncorr.), während ihn Gobley bei 118° angibt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine blauviolette Fluorescenz, während die in Kalilauge nicht fluorescirte. Beide Lösungen sind schwach gelb gefärbt.

Aus der Lösung in Kalilauge lässt sich das Herniarin durch Ansäuern wieder unverändert ausfällen; der Schmelzpunkt liegt nach wie vor bei 117—118°.

Wenn nun unsere Erfahrungen bisher mit den Angaben Gobley's gestimmt haben, so können wir das in Bezug auf die Elementaranalyse nicht mehr behaupten; es ergab sich im Gegentheil zwischen unseren Zahlen und denen Gobley's eine bedeutende Differenz.

Unser Präparat von verschiedenen Darstellungen aus dem alkoholischen Extracte lieferte bei der Elementaranalyse folgende Daten:

Darstellung I: 0·2698 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6749 *g* Kohlensäuse und 0·1132 *g* Wasser.

Darstellung II: 0·2118 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5295 *g* Kohlensäure und 0·0888 *g* Wasser.

Darstellung III: 0·3141 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7836 *g* Kohlensäure und 0·1311 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	Mittel
C	68·22	68·18	68·03	68·14
H	4·66	4·66	4·66	4·66

Gobley gibt als Resultat einer einzigen Analyse C = 61·23; H = 4·46 an.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretisch für die Formel $C_{10}H_8O_3$ geforderten ganz gut überein, wie folgende Zusammenstellung deutlich zeigt:

	Mittel unserer Zahlen	Berechnet für $C_{10}H_8O_3$
C	68·14	68·18
H	4·64	4·54

Bedenkt man, dass das ganze Verhalten des Herniarins darauf hindeutet, dass dasselbe ein sehr naher Abkömmling des Cumarins sein muss, so sind, mit Rücksicht auf die oben aufgestellte Formel, nur zwei Möglichkeiten zu discutiren. Das Herniarin kann dann nämlich nur das Homologe oder der Methyläther eines Oxycumarins sein. Für die letztere Eventualität sprach allerdings schon der Umstand, dass der von Tiemann und Reimer[1] synthetisch dargestellte Methyläther des Umbelliferons in der That fast ganz dieselben Eigenschaften zeigt, wie wir sie oben vom Herniarin beschrieben haben. Er soll in Wasser unlöslich sein, hingegen sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Beim Erhitzen riecht der Methyläther stark cumarinartig und die Lösung in concentrirter Schwefelsäure soll eine blaue Fluorescenz besitzen. Ausserdem heben die genannten Forscher es ausdrücklich hervor, dass sich das Methyläther des Umbelliferons gegen Kalilauge ganz anders verhält wie der Umbelliferon selbst. Während das Umbelliferon mit Kalilauge auf 60—70° erhitzt

[1] Berl. Ber. 1879, S. 996.

leicht in Umbellsäure übergeht, ist der Methyläther selbst gegen concentrirtes Kaliumhydroxyd ziemlich resistent, ein Verhalten welches wir auch beim Herniarin constatiren konnten. Die einzige wohl nicht schwer wiegende Differenz lag im Schmelzpunkte, den Tiemann und Reimer bei 114° angeben, während er beim Herniarin constant bei 117—118° gefunden wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen war daher mit der grössten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass im Herniarin in der That der Methyläther des Umbelliferons vorliegt. Immerhin hielten wir es nicht für überflüssig, diese Ansicht noch durch die quantitative Methoxylbestimmung nach Zeisel[1] und durch die Überführung des Herniarins in Umbelliferon weiterhin zu stützen.

Die Methoxylbestimmung an Herniarin verschiedener Darstellung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2969 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3937 *g* Jodsilber.
II. 0·2462 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3235 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	$C_{10}H_8O_3$ für $1CH_3O$
CH_3O	17·48	17·33	17·61

Zum Behufe der Überführung des Herniarins in Umbelliferon wurde eine grössere Partie mit Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler behandelt, die Jodwasserstoffsäure nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen einer Lösung von Natriumbisulfit versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene, in Wasser schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Körper schmilzt constant bei 224—226° und die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine violblaue Fluorescenz, während eine alkalische Lösung rein blau fluorescirte. Alle diese Eigenschaften, sowie die beobachtete grosse Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien sprechen für die Identität mit Umbelliferon.

Die Elementaranalyse unseres Körpers ergab folgendes Resultat:

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 989.

0·1969 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4822 *g* Kohlensäure und 0·0680 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C	66·80	66·67
H	3·89	3·70

Mit einem Theile des Umbelliferons haben wir noch ausserdem die Kalischmelze mit gutem Erfolge vorgenommen. Wir konnten das dabei auftretende Resorcin isoliren und in allen seinen Eigenschaften identificiren.

Schon Tiemann und Reimer[1] erwähnen, dass es ihnen auch bei Anwendung concentrirter Kalilösung nicht gelungen ist, aus dem Methyläther die entsprechende Methylumbellsäure darzustellen. Die Resistenz unseres Methyläthers gegen Kali haben wir schon oben hervorzuheben Gelegenheit gehabt. Trotzdem haben wir es versucht, auch hier die von Herzig[2] zur Zersetzung der Alkyläther natürlicher Farbstoffe benützte Methode in Anwendung zu bringen. In der That führt das Behandeln des Herniarins mit der fünf- bis sechsfachen Menge alkoholischen Kalis in zugeschmolzenen Röhren bei 150—160° zur Methylumbellsäure, obgleich die Reaction keineswegs glatt verläuft und die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt. Bei niederer Temperatur (110—120°, 4—5 Stunden) erhielten wir wesentlich unverändertes Herniarin. Andererseits geht die Reaction bei 150—160° schon weiter und wir konnten nur sehr geringe Mengen Methylumbellsäure erhalten. Bei der Darstellung derselben verfuhren wir folgendermassen. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure übersättigt, wobei sich etwa vorhandenes unzersetztes Herniarin, sowie vom Glas herrührende Kieselsäure abscheiden. Davon wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt wird. Die Methylumbellsäure scheidet sich aus wässeriger Lösung

[1] L. c.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. V, S. 72.

in Form kleiner glänzender Nadeln aus, die unter starkem Schäumen bei 180—185° schmelzen. Es ist dies mehr ein Zersetzungs- als Schmelzpunkt und begreiflicher Weise ist die Constanz desselben keine besonders grosse. Auch von der Art des Erhitzens scheint der Schmelzpunkt abhängig zu sein.

Die Analyse zweier von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanzen ergab folgendes Resultat:

I. 0·3183 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7187 *g* Kohlensäure und 0·1542 *g* Wasser.

II. 0·2323 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5286 *g* Kohlensäure und 0·1096 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61·58	62·06	61·85
H	5·38	5·21	5·15

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3174 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3800 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$ und $1CH_3O$
CH_3O	15·79	15·98

Die Methylumbellsäure krystallisirt ohne Krystallwasser und konnten wir sie nicht ganz rein weiss erhalten, die Krystalle besassen vielmehr immer einen Stich ins Gelbe. Die Säure löst sich leicht in kohlensauren und kaustischen Alkalien und wurde zur Bestimmung der Basicität mit Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

I. 0·3474 *g* bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten 5·2 *cm* einer Natronlauge vom Titre 0·01354 *g* pr. *cm*. Die Menge Natron ist daher 0·0708 *g*, während sich theoretisch 0·074 *g* berechnet.

II. 0·4810 *g* bei 100° getrockneter Substanz verlangten 7·5 cm^3 derselben Natronlauge. Es berechnet sich daraus die Menge NaOH zu 0·0981 *g*, während theoretisch 0·1015 *g* verlangt wird.

Das Herniarin ist im Extract der *Herniaria* nur in sehr untergeordneter Menge vorhanden und es war daher mit der Aufklärung der Constitution desselben die Frage nach den Bestandtheilen

speciell den wirksamen der *Herniaria*, noch nicht erschöpfend beantwortet. Von Cumarinderivaten ist bisher nie eine ähnliche Wirkung berichtet worden, wie man sie bei der *Herniaria* beobachten konnte. Allein, abgesehen davon, spricht schon die geringe Löslichkeit des Herniarins in Wasser mit aller Bestimmtheit dagegen, dass dasselbe das wirksame Princip des *Infusum Herniariae* sein könnte. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst nämlich nur 0·133 *g* Herniarin auf. Wir haben daher den von Herniarin befreiten Extract weiterhin auf seine Bestandtheile untersucht.

Die wässerige Lösung dieses Extractes gab mit Alkohol versetzt, eine reichliche Fällung eines amorphen Körpers, der auf einem Leinwandfilter gesammelt und mit Alkohol gut gewaschen wurde. Der Niederschlag ist im feuchten Zustande grauweiss bis weiss, trocken verharzt er oberflächlich und lässt sich zu einem grauweissen amorphen Pulver zerreiben. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol lässt sich keine besondere Veränderung in den Eigenschaften dieser Substanz wahrnehmen, auch konnten wir sie auf diesem Wege nicht aschenfrei erhalten. Die wässerige Lösung derselben schäumt beim Schütteln sehr stark und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung eines amorphen Niederschlages und Bildung eines Stoffes, der Fehling'sche Lösung reducirt. Das pulverisirte Glucosid reizt sehr zum Niessen und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber bis brauner Farbe auf. Die Substanz ist colloïd und löst grosse Mengen anorganischer Fällungen, wie z. B. Schwefelblei auf.

Die meisten dieser Eigenschaften hat unser Glucosid mit dem käuflichen Saponin gemein. Die einzigen unterscheidenden Merkmale sind die leichte Verharzbarkeit unserer Verbindung und die Reaction mit Schwefelsäure, da sich das käufliche Saponin in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch gründliche pharmakologische Untersuchungen hat nun aber Kobert[1] gezeigt, dass das käufliche Saponin überhaupt keine einheitliche chemische Verbindung ist. Die Bestandtheile sind nach Kobert Quillajasäure und Sapotoxin, zwei Körper, die sich durch Behandlung

---

[1] Archiv für exper. Pathologie und Pharmakologie. Bd. 23, S. 233.



mit Alkohol von einander trennen lassen. Sapotoxin ist nämlich in Alkohol unlöslich, während sich Quillajasäure darin sehr leicht auflöst. Die Lösung von Sapotoxin in concentrirter Schwefelsäure ist gelb bis gelbroth. Beide Bestandtheile zersetzen sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Sapogenin.[1] Das Product aus *Herniaria* löste sich aber, wie schon erwähnt, mit gelber bis gelbbrauner Farbe in Schwefelsäure auf. Obwol nun unsere Substanz vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol unmöglich Quillajasäure sein konnte, so war doch andererseits die chemische Identificirung derselben mit Sapotoxin äusserst schwierig. So sehr das Studium der Körper der Saponingruppe chemisch interessant sein mag, so verwickelt sind die Verhältnisse in dieser Richtung. Die beiden Körper (Quillajasäure und Sapotoxin) können pharmakologisch noch so gut charakterisirt sein, chemisch sind sie es trotz der vielen Mühe Kobert's noch immer nicht in dem Masse, dass man auf Grund der vorhandenen Daten eine Substanz mit ihnen identificiren könnte. Wir wollen beispielsweise erwähnen, dass die Kohlenstoffzahlen der Quillajasäure bei Kobert noch immer zwischen 53·45 und 55·23% liegen. Von Sapotoxin konnten wir in der Literatur keine Analysen finden. An eine chemische Identificirung unserer Verbindung mit Sapotoxin war daher unter diesen Verhältnissen und bei der schwierigen Beschaffung des Materials gar nicht zu denken.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass Pacharukow[2] von Sapotoxin angibt, es liefere bei der Zersetzung mit Säuren neben Zucker ein Product, welches wahrscheinlich das Sapogenin Rochleder's ist, und dass letzteres auch von Kobert aus Quillajasäure erhalten wurde.

Da nun Sapogenin ein krystallisirter Körper ist, den man in Folge dessen weit eher rein darzustellen hoffen durfte, so wollten wir uns darauf beschränken, die beiden Sapogenine (aus Saponin und dem Körper aus *Herniaria*) einem chemischen Vergleiche zu unterziehen, wobei sich selbstverständlich die Nothwendigkeit herausstellte, das Sapogenin aus dem käuflichen

---

[1] Kobert, l. c. und Pacharukow, Arbeiten des pharmakolog. Institutes zu Dorpat. Bd. 1, S. 1

[2] L. c.



Saponin genauer zu studiren. Vorerst wollten wir uns aber durch Versuche überzeugen, ob denn die physiologischen Eigenschaften unseres Productes geradeso auf eine Identität mit Sapotoxin hindeuten wie die chemischen.

Herr Professor Sigmund Exner, der die Güte hatte, unser Präparat mit käuflichem Saponin, das ja Sapotoxin neben der ganz ähnlich wirkenden Quillajasäure enthält, zu vergleichen, theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz wendete ich in 5% und in 1% Lösung an, indem ich $^1/_2$—2 *cm* derselben Fröschen unter die Haut eines Oberschenkels injicirte. Die Wirkung wurde verglichen mit der von ebenso angewendeten Lösungen käuflichen Saponins. Es ergab sich zwischen der physiologischen Wirkung dieser Substanzen qualitativ kein constatirbarer Unterschied. Auch der neue Körper stört Sensibilät und Motilität des betreffenden Beines, welche Störung sich bis zur vollständigen motorischen und, insofern das zu erkennen ist, sensorischen Lähmung steigert; auch er bewirkt, dass der Nervus ischiadicus, am Oberschenkel durchschnitten, von seinem peripheren Stumpfe aus keine Spur einer Muskelcontractur bei elektrischer Reizung auslöst, während die Reizung des centralen Stumpfes noch deutliche Schmerzensäusserungen hervorruft."

„Eine 1% Lösung des neuen Präparates wirkte bedeutend schneller und stärker als eine 5% Lösung des käuflichen Saponins."

Nachdem nun so die Ähnlichkeit der physiologischen Wirkung beider Substanzen constatirt war, sind wir an das vergleichende Studium der aus denselben zu erhaltenden Zersetzungsproducte geschritten.

Vorerst haben wir ein Sapogenin untersucht, welches Trommsdorff auf unsere Veranlassung aus käuflichem Saponin dargestellt hatte. Da die bisherigen Analysen der verschiedenen Forscher nicht sehr gut übereingestimmt haben, so haben wir damit begonnen, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf Reinheit und Constanz der Zahlen zu studiren. Bei Beurtheilung der Reinheit kam uns der Schmelzpunkt des Sapogenins, der, wie es scheint, bisher nicht beobachtet wurde, sehr zu statten.

Um die Substanz möglichst aschenfrei zu erhalten, wurde dieselbe in Wasser suspendirt und in Äther aufgenommen. Nach dem theilweisen Abdestilliren des alkoholfreien Äthers krystallisirte das Sapogenin in Form kleiner weisser Nadeln aus. Dieselben zeigten beim langsamen Erhitzen einen Schmelzpunkt, der bei 257—258° (uncorr.) lag. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 256—258° gefunden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgendes Resultat:

0·2871 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7962 *g* Kohlensäure und 0·2541 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75·63
H	9·83

Ein Theil der Substanz wurde daraufhin dreimal aus verdünntem Alkohol (50%) umkrystallisirt, aus welchem sich das Sapogenin in Form schöner, langer, weisser Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben wurde wieder bei 255—257° gefunden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·3320 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·922 *g* Kohlensäure und 0·2905 *g* Wasser.

II. 0·3114 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8686 *g* Kohlensäure und 0·2772 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	75·74	76·07
H	9·72	9·89

Endlich wurde das Sapogenin auch aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es sich sehr leicht löst. Der Schmelzpunkt wurde wieder constant bei 256—260° gefunden.

0·2584 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7157 *g* Kohlensäure und 0·2328 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75·54
H	9·97

Diese von uns gefundenen constanten Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, ganz gut mit den letzten Analysen Rochleder's[1] überein, welche er selbst als die sichersten und einwurfsfreiesten ansah.

	Rochleder			Barth und Herzig			
C ...	75·68	75·70	75·79	75·63	75·74	76·07	75·54
H ...	9·91	10·12	10·27	9·83	9·72	9·89	9·97

Für die bisher angenommene Formel $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet sich:

C .... 75·67
H .... 9·90

Sapogenin, welches wir uns selbst aus käuflichem Saponin durch Erhitzen mit 2% Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° dargestellt haben, zeigte dieselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Eisessig umkrystallisirten Körpers wurde bei 257—260° gefunden, und die Analyse ergab Zahlen, welche denen des käuflichen Sapogenins sehr nahe lagen. (C; 75·72% H; 9·91%.)

Wir müssen aber, wenn auch nur mit einigen Worten, auf die Zersetzung des Saponins zurückkommen. Nach unserer Erfahrung verläuft diese Reaction keineswegs derart, dass man zu der Behauptung berechtigt ist, das Saponin (respective die beiden Bestandtheile desselben) zersetze sich dabei unmittelbar in Zucker und Sapogenin. Die Glucosidnatur des Saponins ist allerdings über jeden Zweifel erhaben, dass aber das Sapogenin das primäre Zersetzungsproduct sei, halten wir nicht für vollständig erwiesen. Nach der geringen Ausbeute zu schliessen, könnte man vielmehr sich zu der Ansicht hinneigen, dass das Sapogenin das Product einer weiteren tiefer gehenden Zersetzung sei. Allerdings darf man auch nicht übersehen, dass vielleicht nur ein Bestandtheil des Saponins (Sapotoxin oder Quillajasäure) Sapogenin liefert, da sowohl Kobert als auch Pacharukow die Identität der Zersetzungsproducte nicht als ganz sicher festgestellt betrachten, so dass ein etwaiges zweites Zersetzungsproduct wegen der Schwierigkeiten der Reinigung vorläufig nicht

[1] Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. LVI, S. 97.

aufgefunden werden konnte. Es ist dies noch eines der ungelösten Probleme, deren diese Körperclasse eine Anzahl bietet und wir wollten hier vorläufig nur constatirt haben, dass die Zersetzung des Saponins in Sapogenin und Zucker durchaus nicht so glatt und quantitativ verläuft, wie man es sonst bei Glucosiden zu beobachten gewohnt ist.[1]

In gleicher Weise wie das Saponin des Handels haben wir nun auch unser Glucosid aus der *Herniaria* mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 140—150° erhitzt. Wir erhielten neben einer in Wasser löslichen, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz, eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel genau so wie das Sapogenin in weissen, langen Nadeln, welche aber bis auf 290° erhitzt werden konnten, ohne zu schmelzen. Der Versuch wurde wiederholt, aber mit ganz gleichem Erfolg, so dass also hier eine vom Sapogenin verschiedene Verbindung vorlag. Damit stimmt auch das Resultat überein, welches wir bei der Analyse der beiden getrennt aufgearbeiteten Producte erhielten.

I. 0·3142 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8131 *g* Kohlensäure und 0·2589 *g* Wasser.

II. 0·2468 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6410 *g* Kohlensäure und 0·2012 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	70·58	70·83
H	9·16	9·06

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel eines Oxysapogenins $C_{14}H_{22}O_3$. Dieselbe verlangt:

C	70·59
H	9·32

Das Verhältniss dieses Körpers zum Sapogenin weiterhin zu verfolgen, war für uns schon desshalb mit grossen Schwierigkeiten

[1] Rochleder erwähnt zwar, dass sich bei zu schwachem Erhitzen anstatt Sapogenin amorphe Zwischenproducte bilden, spricht sich aber über deren Natur nicht aus. Das Sapogenin aber sieht er als primäres Zersetzungsproduct neben Zucker an.

verbunden, weil über das Sapogenin selbst, von der empirischen Formel abgesehen, gar kein experimentelles Material vorliegt.

Berücksichtigt man das, was wir bereits früher über die Zersetzung des Saponins gesagt haben, so sieht man ein, dass wir nicht berechtigt sind, aus der Nicht-Identität beider Zersetzungsproducte den sichern Schluss zu ziehen, dass unser Product weder mit Sapotoxin noch mit Quillajasäure identisch ist. Wohl aber lässt sich dafür ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen. Wenn wir nämlich auch früher die Möglichkeit zugeben mussten, dass uns das Zersetzungsproduct eines der beiden Bestandtheile des käuflichen Saponins entgangen sein konnte, so halten wir es doch für höchst unwahrscheinlich, dass dies der Fall hätte sein können, wenn das Zersetzungsproduct Oxysapogenin gewesen wäre. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als wir bei Wiederholung unserer Versuche mit dem käuflichen Saponin die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Oxysapogenins schon gekannt hatten.

Wenn wir die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammenfassen, so ergibt sich Folgendes.

Der alkoholische Auszug der *Herniaria* enthält ausser verschiedenen Extractivstoffen Herniarin, das ist den Methyläther des Umbelliferons und ein Glucosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung wie das Saponin, welches aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als das Sapogenin liefert, die wir desshalb Oxysapogenin genannt haben.

Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls

von

Dr. Karl Brunner.

R. Nietzki berichtete in der Abhandlung „Über einige Derivate des Hydrotoluchinons“,[1] dass sich durch die Oxydation des Hydrochinondimethyläthers unter cedriretartiger Bindung ein Dioxymethylditolylchinon bilde. Aus der Hydroverbindung dieses Körpers resultirte durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Verbindung, die Tetraoxyditolyl zu sein schien.

Um diese Verbindung genauer kennen zu lernen, habe ich versucht, dieselbe direct aus dem Toluhydrochinon durch Oxydation unter gleichzeitiger Anwendung eines wasserentziehenden Mittels darzustellen.

Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln kam ich zur Überzeugung, dass folgendes Verfahren am besten zu dem gewünschten Resultat führe. 15 *g* Hydrotoluchinon werden in 48 cm^3 Eisessig in der Wärme gelöst. Die Lösung wird in eine Schale gegossen, die äusserlich durch Eis und Wasser gekühlt wird. In die abgekühlte Flüssigkeit trägt man 12 *g* gepulverten, natürlichen Braunstein ein, verreibt mit einem Pistill und lässt unter häufigem Umrühren und guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt, eine vorher abgekühlte Mischung von 7·5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure und 15 cm^3 Eisessig nach und nach zufliessen. Nach einer Stunde, die zum Eintragen des Säuregemisches verwendet werden muss, wird der Versuch unterbrochen. Man gibt Wasser und Eis hiezu und filtrirt rasch. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt am Filter ein dunkel blaugrau gefärbter Niederschlag zurück; derselbe wird

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin XI. Jahrg., S. 1278 u. f. Ann. d. Ch. und Ph., Bd. 215, S. 161 u. f.

noch feucht mit ungefähr 200 cm^3 Weingeist gekocht. Die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird heiss filtrirt, sie zeigt schon während des Filtrirens in Folge der hiedurch erfolgten Abkühlung metallglänzende Häute, die aus kleinen Krystallen bestehen. Nach vollständigem Erkalten findet sich eine erhebliche Menge von schwarzen Krystallen vor, die auf dem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen werden. Nach dem Trocknen zeigen die Krystalle grünen Metallglanz. Ihre Menge betrug durchschnittlich 12 Procent des angewendeten Toluhydrochinons.

Die Krystalle geben durch Kochen mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoffwasser oder mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure ein farbloses Product. Zur Darstellung desselben eignet sich am besten die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit wenig Weingeist erwärmt, mit Wasser übergossen und nach Zugabe von Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digerirt. Aus dem Filtrat krystallisiren nach Zusatz von wenigen Tropfen schwefliger Säure bei richtiger Concentration nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefässe weingelb gefärbte, harte Krystallkörner, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist nach Zusatz von schwefliger Säure fast farblos erhalten werden. Die Krystallkörner sind weingelbe, durchsichtige, vierseitige Prismen. In kaltem Wasser sind die Krystalle schwer, im warmen leicht löslich. Die warme Lösung färbt sich an der Luft sogleich röthlich, beim Erkalten derselben erscheinen anstatt der ursprünglichen Substanz blaue Flocken eines Oxydationsproductes. In Benzol, Toluol ist die Substanz selbst in der Wärme fast unlöslich. Äther löst sie bei Zimmertemperatur nur wenig. Die warme ätherische Lösung lässt beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft den Körper in Form von seideglänzenden Nadeln zurück, die oberflächlich durch den Einfluss des Sauerstoffes blaugrau gefärbt erscheinen. In Alkohol und Aceton sind die Krystalle schon in der Kälte leicht löslich.

Die Substanz schmilzt bei 202° C. (uncorr.) unter dunkler Braunfärbung.

Die lufttrockenen Krystalle verloren nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium unbedeutend, nach dem Erhitzen auf 115° C., wobei sie sich schon braun färbten, nur 0·4% an Gewicht.

Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz entspricht der Zusammensetzung nach einem Tetraoxyditolyl.

0·3212 *g* Substanz gaben 0·8033 *g* Kohlendioxyd und 0·1612 *g* Wasser.

0·3133 *g* Substanz gaben 0·7813 *g* Kohlendioxyd und 0·1581 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$
C.....	68·20	68·01	68·29
H	5·58	5·61	5·69

Der Körper zeigt vollkommen das Verhalten eines Hydrochinons. Die wässerige Lösung wird nach Zugabe von Kalilauge an der Luft zunächst gelbgrün, dann gelbbraun, später kirschroth, endlich schwarzbraun gefärbt.

Mit schwachen Oxydationsmitteln, wie verdünnten Lösungen von Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Kaliumbichromat und Jod wird die wässerige, farblose Lösung sogleich dunkelbraunroth gefärbt und bald scheiden sich blaue, mitunter sogleich krystallinische Flocken eines Oxydationsproductes ab, während gleichzeitig die erwähnten Oxydationsmittel, wie nachgewiesen wurde, reducirt werden.

Acetylproduct.

Die Darstellung desselben gelingt mit guter Ausbeute, wenn die Substanz mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und zwei Theilen entwässerten Natriumacetats acht Stunden hindurch im Rohre auf 155—165° erhitzt wird. Das Product wurde nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die heiss concentrirte alkoholische Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einer weissen Masse verfilzter Nadeln, die beim Trocknen an der Luft alsbald verwittert aussieht, worauf auch der Gewichtsverlust verschiedener Proben nach dem Trocknen bei 100° C. hinweist, da derselbe nach mehrstündigem Liegen der Substanz auf Filterpapier 4 Percent, nach eintägigem Liegen 2 Percent betrug. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 135°.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

0·3218 *g* getrocknete Substanz, 0·7507 *g* Kohlendioxyd, 0·1561 *g* Wasser.

0·2811 *g* getrocknete Substanz, 0·6547 *g* Kohlendioxyd und 0·1342 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4(C_2H_3O)_4$
C.....	63·62	63·51	63·77
H....	5·39	5·30	5·31

Methyläther.

Die Substanz (3 *g*) wird mit einer Auflösung von Natrium (1·2 *g*) in Methylalkohol (25 *g*) und mit Jodmethyl (9 *g*) übergossen und im Rohre acht Stunden hindurch auf 115—125° C. erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre eine in farblosen Nadeln krystallisirte Substanz, die sogleich durch Filtriren von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wurde. Durch Waschen mit warmem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist konnte die Substanz leicht rein erhalten werden, da sie in kaltem Weingeist schwer, in heissem aber reichlich löslich ist. Der Körper bildet farblose Krystalle von prismatischer und tafelartiger Gestalt, die bei 129° C. (uncorr.) schmelzen und bei langsam steigender Temperatur unzersetzt sublimiren. Rasch bis zum Siedepunkt erhitzt, der ober 360° C. liegt, wird die Substanz grösstentheils verkohlt; sie bleibt im festen Zustande wie in Lösungen an der Luft unverändert. In wässeriger Kalilauge ist sie unlöslich, selbst aus warmer, weingeistiger Kalilösung krystallisirt sie nach dem Erkalten unverändert heraus. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt sie keine Acetverbindung. Gegen schwache Oxydationsmittel verhält sich die Substanz indifferent. Eine kräftige Oxydation, wie die Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessiglösung verursacht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine tiefgehende Zersetzung.

Nach den erwähnten Eigenschaften ist vorauszusehen, dass dieser Äther keine freien Hydroxylgruppen mehr enthält, worauf auch die Analyse desselben hinweist.

0·2834 *g* der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0·7402 *g* Kohlendioxyd und 0·1794 *g* Wasser.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 115° nur unbedeutend an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$
C	71·23	71·52
H	7·03	7·28

Neben diesem Tetramethyläther entsteht aber noch ein unvollständig methylirtes Product, das nach dem Erkalten des Röhreninhaltes in Lösung blieb. Um dasselbe zu isoliren, habe ich die Lösung verdampft, den schwach roth gefärbten Rückstand mit Wasser gewaschen und in Äther gelöst. Der ätherischen Lösung wurde zunächst mit wenig einer verdünnten Kalilauge ungebundenes Tetraoxyditolyl, dann erst mit starker Kalilauge der unvollständig methylirte Äther entzogen. In der ätherischen Lösung verblieb eine geringe Menge des obigen Tetramethyläthers im wenig reinen Zustande. Die alkalische Flüssigkeit wurde sofort angesäuert und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium blieb nach der Entfernung des Äthers eine stark roth gefärbte, zähflüssige Masse.

Diese Substanz gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erwärmt ein in dünnen Nadeln krystallisirtes, braunrothes Oxydationsproduct, das sich nach dem Lösen in heissem Weingeist beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln so dicht gedrängt ausscheidet, dass die ganze, fast schwarze Masse gelatinös erscheint. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist blieb ihr Schmelzpunkt constant bei 152° C. Die Krystalle lösen sich mit rother Farbe leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Substanz in ziegelrothen Nadeln, aus concentrirten bildet sich, wie erwähnt, eine bedeutend dünkler gefärbte Gallerte von haarfeinen Nadeln. Der Körper zeigt ganz und gar das Verhalten des von R. Nietzki [1] beschriebenen Dioxymethyl-Ditolylchinons.

Schneller und mit besserer Ausbeute als durch Eisenchlorid bildet sich der Körper aus obigem Rückstande der ätherischen Lösung nach dem von dem genannten Autor angegebenen Oxy-

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1280.

dationsverfahren in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.[1] Auch die hiedurch gewonnene Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 152° C. (uncorr.). Ihre Menge betrug 85 Percent des der Oxydation unterworfenen Productes.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{16}H_{16}O_4$.

0·293 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7540 g Kohlendioxyd und 0·1499 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	70·18	70·58
H	5·68	5·88

Die Identität dieser Substanz mit Nietzki's Dioxymethyl-Ditolylchinon wurde noch durch das Reductionsproduct, welches mit wässerigem Schwefelammonium gewonnen wird, sichergestellt. Dieses so dargestellte Hydrochinon fällt aus einer warm gesättigten Lösung in Benzol als weisses Pulver, das unter dem Mikroskop kleine farblose Nadeln zeigt. Die Substanz schmilzt bei 172°—173° C. (uncorr.).

Diesem Verhalten nach scheint in dem bezeichneten Rückstande, der selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde, ein Gemenge von unvollständig methylirten Äthern des Tetraoxyditolyls vorhanden zu sein, das bei der Oxydation zum grössten Theil in das erwähnte Dioxyditolylchinon übergeführt wird.

Wenn es auch nicht gelang, diese einzelnen Äther zu isoliren, so erlaubt doch das Ergebniss der Oxydation den Schluss, dass das Tetraoxyditolyl, welches den von R. Nietzki beschriebenen Derivaten des Hydrotoluchinons zu Grunde liegt, mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Es stimmen dessen Eigenschaften nicht mit denen jenes Productes überein, welches der genannte Forscher aus dem Dioxymethylditolylhydrochinon durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 190° C. darstellte. Dieser Umstand bestätigt nur noch die Vermuthung, dass bei der Eliminirung der Methylgruppen durch concentrirte Salzsäure gleichzeitig die Lostrennung von einem Molekül Wasser erfolgt sein dürfte.[2]

---

[1] Ibid. p. 1279.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1282.

Chinhydron des Tetraoxyditolyls.

Wie oben erwähnt wurde, gibt Tetraoxyditolyl mit schwachen Oxydationsmitteln sogleich eine dunkelbraune Lösung, aus der sich alsbald ein blauer Niederschlag abscheidet. Um denselben vollkommen rein zu erhalten, habe ich eine alkoholische Lösung des Tetraoxyditolyls mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Eisenchloridlösung versetzt. Auf 5 *g* Tetraoxyditolyl wurden 31·5 cm^3 einer 15procentigen Eisenchloridlösung verwendet. Die Flüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen vom Niederschlage getrennt. Das Filtrat enthielt neben Eisenoxydulsalz noch unzersetztes Tetraoxyditolyl, wie nach Zugabe von Eisenchlorid zu erkennen war. Der Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Die hiedurch erhaltenen Krystalle sind blau-violette, rechteckige Blättchen, die an den schmalen Seiten Einschnitte zeigen. Ihr Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen, er liegt zwischen 217—220° C. (uncorr.). Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

Die lufttrockene Substanz verlor nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium nicht an Gewicht.

0·2904 *g* über Chlorcalcium getrockneter Substanz gaben 0·7329 *g* Kohlendioxyd und 0·1247 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4 + C_{14}H_{10}O_4$
C	68·82	68·85
H	4·77	4·91

Dieses Oxydationsproduct ist nur ein intermediäres, seine leichte Entstehung wird durch die Schwerlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Essigsäure verursacht. Wässerige Lösungen von Tetraoxyditolyl lassen dieses Product schon beim Stehen an der Luft entstehen.

Ditolyldichinon.

Verwendet man zur Oxydation von Tetraoxyditolyl concentrirte Lösungen von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, so entsteht anstatt einer blauen Fällung ein lichtgelber, häufig fast

farbloser Niederschlag, der aus haarfeinen Nadeln besteht. Zur Darstellung dieses Körpers kann Tetraoxyditolyl oder das Chinhydron desselben verwendet werden.

Das Chinhydron wurde mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid im Wasserbade unter Zugabe von Weingeist so lange erwärmt, bis dass eine vollständige Lösung eingetreten war. Durch Fällung mit Wasser bildete sich ein fast farbloser Brei von dünnen Krystallen. Dieselben wurden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält nach langsamem Erkalten glänzende prismatische Krystalle oder Täfelchen von rhomboidischem Umriss. Die Farbe derselben ist hellgelb, und steigert sich mit zunehmender Dicke bis orangegelb. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Mit wässeriger Kalilauge übergossen, lösen sie sich sofort nicht, nach einiger Zeit werden die Krystalle braun, während die Flüssigkeit eine kirschrothe Färbung annimmt, die endlich nach dem Verschwinden der Krystalle braun wird. Säuren fällen dann amorphe Flocken.

Die Substanz lässt ihren Schmelzpunkt nicht gut erkennen, da sie zum Theil sublimirt, während der Rückstand sich stark braun färbt. Beim schnellen Erhitzen trat bei 163° C. das Schmelzen ein.

Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0·2865 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·7281 *g* Kohlendioxyd und 0·0975 *g* Wasser.

0·2803 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7399 *g* Kohlen dioxyd und 0·1059 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$
C	69·31	69·75	69·42
H	3·78	4·07	4·13

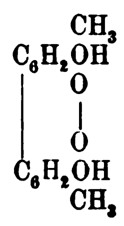
Der Körper zeigt vollkommen die Eigenschaften eines Chinons. Seine heiss concentrirte alkoholische wird auf Zugabe einer weingeistigen Lösung des Tetraoxyditolyls sofort dunkelroth und scheidet nach dem Erkalten die oblongen, violetten Blättchen des oben beschriebenen Chinhydrons ab.

Bringt man 0·4056 *g* dieses Chinons mit 0·3687 *g* Resorcin in kochendem Benzol gelöst zusammen, so erscheinen nach dem Erkalten rothbraune, nach dem Trocknen metallisch glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 86° C. Diese Krystalle blieben nach wochenlangem Liegen an der Luft unverändert; dennoch ist diese Substanz sehr leicht zerlegbar, sie lässt sich aus Benzol nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisiren. Mit Wasser oder kaltem Alkohol übergossen, wird sie sogleich in die Componenten gespalten, indem Resorcin in Lösung geht, während das gelbe Chinon zurückbleibt.

Die Reaction, der zufolge Toluhydrochinon das Chinhydron des Tetraoxyditolyls lieferte, verläuft insoferne glatt, als neben dem Product und noch unverändertem Toluhydrochinon, das aus dem wässerigen, sauren Filtrat nach Zugabe von schwefliger Säure durch Ausschütteln mit Äther wieder gewonnen wurde, nur eine geringe Menge einer phenolartigen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz nachgewiesen werden konnte. Dieselbe wurde durch Verdünnen des Oxydationsgemisches sogleich nur unvollständig gefällt und schied sich erst nach mehrtägigem Stehen des sauren Filtrates mit einer nicht unbedeutenden Menge des blauen Chinhydrons als deutlich krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Lösen desselben in heissem Weingeist krystallisirte beim Erkalten zuerst das Chinhydron aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde, um sie vollständig vom Chinhydron zu befreien, mit wenig Zinkstaub erwärmt. Das alkoholische Filtrat gab nach dem Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag, der durch Lösen in verdünntem heissen Weingeist in Form von farblosen Nadeln erhalten werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellen sie eine lockere, farblose, gut krystallisirte Masse dar, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist aber sehr leicht löslich ist. Der Körper löst sich in Kalilauge ohne Farbenänderung, ist aber in kohlensauren Alkalien unlöslich. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt er sich vorübergehend kirschroth. Bei 100° getrocknet, verlor er 10·1 Percent Wasser, und gab dann bei der Analyse 74·92 Percent Kohlenstoff und 4·73 Percent Wasserstoff. Dieses Ergebniss führt zur Formel C_5H_4O, für welche sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu 75 Per-

cent, respective 5 Percent ergibt. Der gefundene Wassergehalt stimmt mit der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2 + H_2O$ überein (1 Mol. Wasser berechnet 10·1 Percent). Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich ein flüssiger, selbst in der Kältemischung flüssig bleibender Kohlenwasserstoff. Leider gestattete die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials keine nähere Untersuchung.

Nach den Erfahrungen, die über die Wirkung eines Gemisches von Braunstein und starker Schwefelsäure auf Benzol nach den Versuchen von Carius[1] vorliegen, ist es auffallend, dass die Reaction in diesem Falle, wo allerdings die grosse Menge Eisessigs und die niedere Temperatur mässigend wirken, nach der Bildung des ersten Oxydationsproductes des Tetraoxyditolyls stehen bleibt. Es dürfte diess dadurch bedingt sein, dass eben dieser Körper, den ich wegen seiner dem Chinhydron analogen Reactionen als solches bezeichnet habe, auch als cedriretartig constituirtes Product aufgefasst werden kann. Hienach würden durch die Reaction zunächst nach der von A. W. Hofmann gegebenen Erklärung der Bildung des Cedrirets[2] zwei Wasserstoffatome der Hydrooxylgruppen oxydirt, indem ein Körper zu Stande käme, der nach Gräbe's Auffassung der Chinhydrone mit dem Chinhydron des Hydrotoluchinons identisch sein müsste. Im weiteren Verlaufe der Reaction müsste unter Austritt zweier Wasserstoffatome aus den Benzolkernen das Ditolylderivat



entstehen. Eine endgiltige Entscheidung, ob die Reaction wirklich in dem Sinne verläuft, hoffe ich in kurzer Zeit bringen zu können.

[1] Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 148, 50.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. XI, S. 335.

Notizen über das Caffeïn

von

Dr. **Robert Leipen.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag, Prof. Dr. Maly.)

I. Oxydation des Caffeïns durch Ozon.

Über Anrathen des Herrn Prof. Dr. Maly habe ich die Einwirkung von Ozon auf Caffeïn untersucht, einerseits mit Rücksicht auf das Verhalten der in nahem Zusammenhange damit stehenden Harnsäure, welche nach den Versuchen von Gorup-Besanez [1] durch Ozon unter Entstehung von Allantoin und Harnstoff glatt oxydirt wird, anderseits mit Rücksicht auf die zahlreichen anderen Oxydationsversuche mit Caffeïn, welche sämmtlich in sauerer Lösung vorgenommen worden waren, wie die mit Salpetersäure, Chlor und Bromwasser, Chromsäuremischung und schliesslich Salzsäure mit Kaliumchlorat.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

Das aus einem grossen Gasometer strömende Sauerstoffgas wurde nach dem Trocknen mittels der stillen elektrischen Entladung in einer Siemens'schen Röhre ozonisirt und durch zwei hinter einander angebrachte Drechsel'sche Waschflaschen geleitet, welche das Caffeïn in Wasser suspendirt enthielten.

Die Verbindungen wurden mit Gyps, Kork und Glasröhren hergestellt, und die Reaction als beendet angesehen, sobald in den vorgelegten Flaschen alles in Lösung gegangen war. Bei Anwendung von 2—3 *g* Caffeïn pflegte dies nach ungefähr 24stündiger Einwirkung zu erfolgen.

---

[1] Gorup-Besanez, Ann. 110, S. 94.

Die erhaltene Lösung, auf dem Wasserbade bei niederer Temperatur eingeengt, schied beim Abkühlen dünne Krystallblätter ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die Eigenschaften des Cholesterophans (Dimethylparabansäure) zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 145°—146°; mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt gab ihre Lösung einen Niederschlag von Calciumoxalat. Bleizucker mit Ammoniak fällte Bleioxalat.

Bei der Verbrennung ergaben 0·2320 *g* Substanz 0·3553 CO_2 und 0·0912 H_2O.

	Berechnet für $C_5O_3N_2H_6$	Gefunden
C_5	42·2	41·8
H_6	4·2	4·4

Nachdem dies festgestellt war, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der noch vorhandenen Quantität der Dimethylparabansäure mit Äther ausgeschüttelt, und die wässerige Flüssigkeit weiter eingedunstet. Das Auftreten der Dimethylparabansäure machte es wahrscheinlich, dass der ganze Oxydationsvorgang ähnlich wie bei der Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure verläuft; nur war zu prüfen, ob der nach Abspaltung des Cholesterophans verbleibende Rest auch hier in Kohlendioxyd, Ammoniak und Methylamin zerfiel, oder in dem Reactionsproduct Methylharnstoff als solcher vorhanden war.

Ein Theil der Lösung wurde daher zur Abscheidung etwa vorhandenen Methylharnstoffes mit Salpetersäure, ein anderer mit Oxalsäure versetzt; es entstand nur mit dem letzteren Reagens eine Fällung, welche jedoch kein Harnstoffoxalat, sondern ein aus dem in der Flüssigkeit noch vorhandenen, unzersetzten Caffeïn und Oxalsäure gebildetes Salz war, auf welches ich später noch zurückkommen werde.

Dagegen konnte durch Fällung mit Platinchlorid ein Niederschlag erhalten werden. Der durch Umkrystallisiren gereinigte, leichter lösliche Theil desselben erwies sich bei einer Platinbestimmung als Methylaminplatinchlorid.

0·3769 *g* Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0·1575 *g* Platin.

	Berechnet für $[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	41·3%	41·8%

Aus dem in Wasser schwerer löslichen Theile, dessen Menge ziemlich gering war, konnte Ammoniumplatinchlorid nur in der Weise analysenrein dargestellt werden, dass das Platindoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Salmiak von beigemengtem Methylaminchlorhydrat durch Waschen mit kleinen Mengen Alkohol befreit und wieder in das Platindoppelsalz verwandelt wurde.

0·1471 *g* Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0·0651 *g* Platin.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	43·9%	44·3%

Ausser den bisher angeführten Reactionsproducten tritt auch Kohlendioxyd auf, das in dem Gase nach dem Durchgange durch die Caffeïnlösung mit Barytwasser nachgewiesen wurde.

Dass das Ammoniak in so geringer Menge vorgefunden wurde, könnte seinen Grund in einer partiellen Oxydation desselben durch das Ozon haben, denn die Caffeïnlösungen reagirten nach dem Behandeln mit Ozon immer sauer und gaben, nachdem sie concentrirt worden waren, mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Salpetersäurereaction auch dann, wenn zwischen den Ozonisator und die Absorptionsgefässe eine Röhre mit Bleisuperoxyd eingeschaltet wurde, um das eventuell aus dem dem Sauerstoff beigemengten Stickstoff entstehende Stickstoffdioxyd zurückzuhalten.

Bei einem in gleicher Weise mit Wasser allein angestellten Versuche gab dasselbe nach zehnstündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes, nach dem Verdunsten unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, keine Salpetersäurereaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure.

Die Oxydation des Caffeïns mit Ozon geht somit in ganz gleicher Weise vor sich, wie jene mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, indem als Reactionsproducte Dimethylpara-

bansäure, Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd entstehen.[1]

Schliesslich sei noch eines Versuches Erwähnung gethan, der in analoger Weise mit Theobromin durchgeführt wurde. Die Einwirkung des Ozons geht hier aber so langsam vor sich, dass selbst nach circa 100stündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes 1 *g* Theobromin zum grossen Theile unverändert geblieben war.

Durch eine qualitative Reaction mit Calciumchlorid und Ammoniak konnte auch hier die Entstehung einer Parabansäure constatirt werden.

II. Oxalsaures Caffeïn.

Es wurde bereits erwähnt, dass ich aus einer caffeïnhältigen Lösung durch Oxalsäure eine krystallinische Abscheidung erhalten hatte, deren Oxalsäuregehalt auf ein Caffeïnoxalat

$$(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$$

schliessen liess.

Die Entstehung desselben in einer verhältnismässig verdünnten Lösung schien mir im Gegensatze zu stehen zu den Beobachtungen, welche Schmidt[2] an den Caffeïnsalzen der anorganischen und der Fettsäuren machte, welche durch Wasser insgesammt in ihre Componenten zerlegt werden.

Ich stellte daher das Oxalat aus Caffeïn und Oxalsäure her, und machte einige Versuche über die Beständigkeit dieser Verbindung.

Übergiesst man Caffeïn mit einer kalt bereiteten Oxalsäurelösung in geringem Überschusse und erhitzt, so erhält man in der Wärme eine klare Lösung, die beim Abkühlen farblose Krystallnadeln abscheidet, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser reines oxalsaures Caffeïn sind.

---

[1] Maly und Hinteregger, diese Berichte, Bd. 83, II. Abth., Jänner 1881, oder Monatshefte für Chemie, II, 138.

[2] Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 815.



Die Beständigkeit dieses Salzes wurde einerseits durch wiederholtes bis siebenmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, anderseits auch dadurch geprüft, dass eine Quantität des Salzes (bei Gelegenheit der Löslichkeitsbestimmung) mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von Wasser behandelt, die Lösung eingedunstet und im Rückstande der Oxalsäuregehalt durch Fällung als Calciumoxalat bestimmt wurde. Das Resultat dieser Analyse (7) beweist, dass auch durch kaltes Wasser dem Salze die leichter als Caffeïn lösliche Oxalsäure nicht entzogen wird.

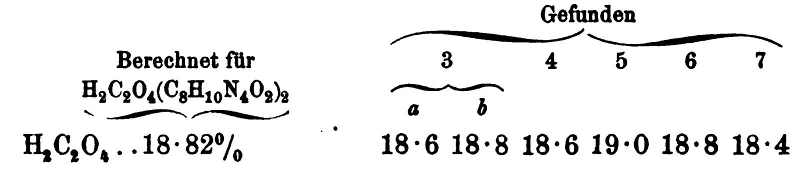
Die analytischen Belege sind im Folgenden zusammengestellt.

Die Oxalsäurebestimmungen wurden mit Calciumacetat in neutraler Lösung ausgeführt, um einer eventuellen Zersetzung des Caffeïns in alkalischer Lösung vorzubeugen; doch kann man auch (wie Analyse 3*a* beweist) die Oxalsäure unter Zusatz von Phenolphtalein mit Lauge titriren.

1. 0·2765 *g* Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·4611 *g* CO_2 und 0·1209 *g* H_2O.
2. 0·3021 *g* Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·4988 *g* CO_2 und 0·1251 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	45·2%	45·4%	45·0%
H	4·6%	4·8%	4·6%

3. 0·4700 *g* Salz (nur mit Wasser gewaschen) brauchten zur Neutralisirung 6·5 *cm*³ Natronlauge, entsprechend 0·08738 Oxalsäure (*a*) und gaben sodann 0·098 $CaCO_3 = 0·0882$ *g* Oxalsäure (*b*).
4. 0·3525 *g* Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·727 *g* $CaCO_3 = 0·6543$ *g* $C_2H_2O_4$.
5. 0·2226 *g* Salz (dreimal umkrystallisirt) gab 0·047 *g* $CaCO_3 = 0·0423$ *g* $C_2H_2O_4$.
6. 0·3788 *g* Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·0790 *g* $CaCO_3 = 0·0711$ *g* $C_2H_2O_4$.
7. 0·350 *g* Salz (Rückstand einer eingedunsteten kalt gesättigten Lösung) gab 0·0716 *g* $CaCO_3 = 0·06444$ *g* $C_2H_2O_4$.



Berechnet für $H_2C_2O_4(C_8H_{10}N_4O_2)_2$	Gefunden					
	3 *a*	3 *b*	4	5	6	7
$H_2C_2O_4$ . . 18·82%	18·6	18·8	18·6	19·0	18·8	18·4

Bei einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 21·45 *g* der bei 18° gesättigten Lösung 0·350 *g* Rückstand. Daher lösen 100 *g* Wasser bei 18° 1·65 *g* Caffeïnoxalat.

Nach den angeführten Belegen erscheint somit sichergestellt, dass das oxalsaure Caffeïn eine ganz ausnahmsweise Beständigkeit gegen die Zersetzung durch Wasser und somit ein von den Salzen der anorganischen und der Fettsäuren vollständig abweichendes Verhalten aufweist.

X. SITZUNG VOM 11. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 9. April d. J. erfolgten Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes dieser Classe, Herrn Professor Michel Eugène Chevreul in Paris.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII (October 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet zwei im chemischen Universitätsinstitute zu Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. „Zur Constitution der Chinaalkaloide“ (V. Mittheilung), von Prof. Dr. Zd. H. Skraup und Dr. J. Würstl;
2. „Die Halogenquecksilbersäuren,“ von G. Neumann.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Wahrscheinlichkeiten im Gebiete der aus den vierten Einheitswurzeln gebildeten complexen Zahlen.“

Herr Prof. Dr. M. Nencki in Bern übersendet folgende zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit,“ von Prof. M. Nencki.
2. „Über einige aldehydische Condensationsproducte des Harnstoffs und den Nachweis des letzteren,“ von Dr. Ernst Lüdy.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entdeckung eines Kometen am 31. März durch Herrn Barnard am Lick Observatory in Californien, dessen Elementarsystem an der k. k. Wiener Sternwarte von Dr. J. v. Hepperger ermittelt und durch das Circular Nr. LXVIII der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht wurde.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Über trocknende Ölsäuren" (VIII. Abhandlung), von K. Hazura.
2. „Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat" (III. Abhandlung), von A. Grüssner und K. Hazura.

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule überreicht eine von Herrn Nikolaus Karakasch in St. Petersburg an ihn gelangte Abhandlung:

„Über einige Neocomablagerungen in der Krim."

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beitrag zur Flora des Orients. Bearbeitung der von Dr. A. Heider 1885 in Pamphylien und Pisidien gesammelten Pflanzen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Luvini, Jean, Contribution à la Météorologie électrique. Turin, 1888; 8⁰.

Peyrand, H., L'immunité par les Vaccins chimiques. Prévention de la rage par le Vaccin tanacétique ou le Chloral. Paris, 1888; 8⁰.

Über trocknende Ölsäuren

(VIII. Abhandlung)

von

K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Die Untersuchungen, über deren Resultate ich berichten will, schliessen sich an jene an, welche die Aufklärung der Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren der wichtigsten trocknenden Öle zum Gegenstande hatten. Es ist mir auch gelungen, mit Hilfe der in der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren angegebenen Methode[1] die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls, über welches bis in die letzte Zeit wenig bekannt war, zu ergründen.

Der letzte, der sich mit der Untersuchung des Sonnenblumenöls beschäftigte, war J. Spüller. Er bestimmte die chemischen Constanten desselben. Da es nun wünschenswerth ist, solche Bestimmungen mit Sonnenblumenölen verschiedener Provenienz durchzuführen, so habe ich diese Bestimmungen zum Theile wiederholt und Zahlen gefunden, welche mit den von Spüller gefundenen übereinstimmen.

Das Öl, welches meiner Untersuchung zu Grunde gelegt wurde, habe ich von der Firma Röder in Wien bezogen, mit der Versicherung, dass dasselbe unverfälscht sei. Es war lichtbraun gefärbt, dünnflüssig, und gab, nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

---

[1] Monatshefte für Chemie 1887, S. 260.

0·2355 *g* Substanz gaben 0·6545 *g* Kohlensäure und 0·2338 *g* Wasser, entsprechend 0·1785 *g* Kohlenstoff und 0·02599 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen

C .... 75·76
H .... 11·04

Die Jodzahl fand ich etwas höher als Spüller. Das Mittel einiger, untereinander gut stimmenden Bestimmungen war 134·5.

Die Verseifungszahl wurde zu 191·3, 191·9, 191·7, im Mittel zu 191·6 gefunden.

Die Bestimmung der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren nach der Methode von Oudemans ergab 92·5% derselben.

Behufs Darstellung der flüssigen Fettsäuren wurde das Sonnenblumenöl mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel Wasser eingetragen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Geschieht die Fällung in einer etwa 40—50° C. warmen Lösung, so ballt sich das Bleisalz beim energischen Umrühren zu einem Klumpen zusammen, welcher sich leicht aus der Flüssigkeit herausheben lässt.

Das Bleisalz wurde, nachdem es durch Pressen zwischen reinen Holzplatten von anhängender Flüssigkeit befreit worden war, mit Äther extrahirt, und aus dem in Äther löslichen Antheile die flüssigen Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren.

Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls geschah in derselben Weise, wie sie in früheren Abhandlungen beschrieben wurde. Aus 120 *g* flüssiger Fettsäure erhielt ich 52 *g* in Wasser unlöslicher Oxyfettsäuren. Dieselben wurden nach dem Trocknen auf Thonplatten mit Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil, welchen ich *A* nennen will, aus Alkohol umkrystallisirt. Behufs Feststellung der in *A* vorhandenen Oxyfettsäuren wurden 10 *g* der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* durch Auskochen mit Wasser in einzelne Fractionen zer-

legt. Es stellte sich heraus, dass fast die gesammten 10 *g* in Lösung gingen, nur einige Zehntelgramm erwiesen sich als in Wasser unlöslich.

Die aus den wässerigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, deren Schmelzpunkt bestimmt.

Die erste bis inclusive die 5. Fraction schmolzen bei 160° C., die 6. Fraction bei 168° C., die 7., 8., 9. und 10. bei 173—175° C.

Was die Krystallform der einzelnen Fractionen betrifft, so zeigten die Fractionen 1 bis inclusive 6 unter dem Mikroskope die charakteristischen Nadeln der Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2\,(OH)_4$, während die Fractionen 7 bis inclusive 10 aus mikroskopisch kleinen warzenförmigen Krystallen bestanden.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fractionen 1—6, welche zusammen etwa 7 *g* wogen, vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltene Krystallisation schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 160—162° C. und gab bei der Analyse die Säurezahl 164·2 und folgende Zahlen:

0·2584 *g* Substanz gaben 0·5847 *g* Kohlensäure und 0·2407 *g* Wasser, entsprechend 0·1595 *g* Kohlensäure und 0·0267 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2\,(OH)_4$
C	61·71	62·07
H	10·35	10·34

Aus der Säurezahl wurde das Molekulargewicht zu 344·7 berechnet.

Aus diesen Analysenresultaten kann man mit Gewissheit folgern, das die Fractionen 1 bis inclusive 6 aus Sativinsäure bestehen, deren Schmelzpunkt durch minimale Verunreinigungen herabgedrückt ist.

Auch die Fractionen 7 bis inclusive 10, welche zusammen 2 *g* wogen, wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten auch jetzt unter dem Mikroskope kleine warzen-

förmige Krystalle und nicht die Krystallformen der Sativinsäure. Da nun die Säurezahl zu 162·6 gefunden und daraus das Molekulargewicht zu 344·4 berechnet wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass eine mit der Sativinsäure isomere Oxyfettsäure vorlag. Ich wollte mich schon der mühevollen Arbeit unterwerfen und grössere Mengen dieser Säure behufs weiterer Untersuchung darstellen, als es mir auf folgende Weise gelang, ihre Identität mit Sativinsäure zu constatiren.

Wenn man die fragliche Säure nur in der zur Lösung nothwendigen Menge heissen Eisessigs löst und so viel heisses Wasser hinzufügt, bis eine Trübung entsteht, weiters so viel Eisessig hinzufügt, bis die Trübung wieder verschwindet, so erhält man, wenn die Lösung einige Tage an einem ruhigen Orte stehen gelassen wird, schöne perlmutterglänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskope die charakteristische Krystallform der Sativinsäure zeigten[1].

Der in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A*, etwa $^1/_2\,g$ dem Gewichte nach, wurde abermals aus Alkohol umkrystallisirt, und zeigte unter dem Mikroskope die rhombischen Tafeln der Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$. Da auch der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle zu 137° C. gefunden wurde, so war es zweifellos, dass dieser in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* mit Dioxystearinsäure identisch ist.

Die alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren von *A* erhalten wurden, gaben, nachdem sie concentrirt wurden, abermals eine Krystallisation, welche sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Dioxystearinsäure und Sativinsäure erwies. Auch der Schmelzpunkt und die Säurezahl dieser Krystallisation wiesen darauf hin, dass ein Gemenge der

[1] Ich habe mich durch vielfache Krystallisationsversuche überzeugt, dass man nur dann die charakteristischen Krystalle der Sativinsäure mit Sicherheit erhält, wenn man nach der oben angegebenen Weise umkrystallisirt. Nimmt man als Lösungsmittel Wasser, Alkohol oder ein Gemisch beider, so fällt die Sativinsäure gleich beim Abkühlen heraus und erscheint sehr oft undeutlich krystallisirt, namentlich dann, wenn sie geringe Verunreinigungen enthält.



genannten Säuren vorlag. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, bei 133° C. fing die Masse an zu schmelzen, war aber erst bei 150° C. klar und durchsichtig. Die Säurezahl wurde zu 173·8 gefunden, lag demnach in der Mitte zwischen den Säurezahlen der Sativinsäure 160·9 und der Dioxystearinsäure 177·2.

Der in Äther lösliche Antheil des in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes von *A* hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als ein dickflüssiges Öl, welches 4 *g* wog und aus welchem sich nach längerer Zeit eine geringe Menge eines festen Körpers ausschied. Dieser feste Körper wurde durch Absaugen auf Thonplatten von dem Öl getrennt. Er wog $^1/_{10}$ *g* und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 124° C., war also wahrscheinlich Dioxystearinsäure, deren Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung herabgedrückt war.

Die von den in Wasser unlöslichen Oxyfettsäuren abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ätzkali neutralisirt, auf dem Wasserbade starkt eingeengt und abermals mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel eine feste Säure heraus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser von noch anhängenden niederen Fettsäuren befreit wurde und dann den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ zeigte.

Bromirung der flüssigen Fettsäuren.

Um weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls zu erhalten, habe ich dieselben in Eisessig gelöst und die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete Menge Brom (4 Atome) hinzugefügt.

Das feste Bromproduct, welches nach dem Erkalten des Reactionsgemisches herausfiel, wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Es resultirte schliesslich in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 113—114° C. schmolzen und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Kalk folgende Zahlen gaben:

0·5892 *g* Substanz gaben 0·7341 *g* Bromsilber, entsprechend 0·3123 *g* Brom.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$
Br. ... 53·00	53·33

Demgemäss ist das erhaltene feste Bromproduct als Linolsäuretetrabromid anzusehen.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man die bei der Oxydation und Bromirung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls erhaltenen Resultate überblickt, so ergibt sich daraus, dass das Sonnenblumenöl der Hauptsache nach aus den Glyceriden der

Linolsäure .... $C_{18}H_{32}O_2$ und der
Ölsäure .... $C_{18}H_{34}O_2$ besteht.

Da die Ölsäure nur in geringer Menge vorhanden sein kann, so ist die flüssige Fettsäure des Sonnenblumenöls wohl das geeignetste Material zum Studium der Linolsäure.

Schliesslich sage ich Herrn k. k. Oberlieutenant L. Eberle für seine thatkräftige Unterstützung bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank.

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

(III. Abhandlung)

von

A. Grüssner und **K. Hazura.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Um weitere Beweise für die Richtigkeit der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat[1] zu erhalten, haben wir Versuche mit Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Ricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)$ angestellt und erlauben uns, in dieser Abhandlung über die erhaltenen Resultate zu berichten.[2]

Oxydation der Brassidinsäure.

Die Brassidinsäure stellten wir durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ folgendermassen dar:

In geschmolzene Erucasäure, welche mit verdünnter Salpetersäure versetzt war, wurde nach und nach Natriumnitrit eingetragen und das erhaltene Product einigemale im Wasser umgeschmolzen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Da uns einige Vorversuche lehrten, dass die Oxydation alkalischer Lösungen von Brassidinsäure durch Lösungen von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr unvollständig ist, so haben wir uns genöthigt gesehen, bei Temperaturen von 80° C. zu oxydiren. Sonst wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, wie bei der Oxydation der Erucasäure.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1887. S. 260.

[2] Monatshefte für Chemie 1888. S. 947.

Nur unterliessen wir den Zusatz von schwefeliger Säure, da bei der Oxydation der Brassidinsäure keine Gefahr vorhanden war, dass die Oxydation zu weit gehen würde, wie wir dies bei Erucasäure erfahren hatten. Aus 20*g* Brassidinsäure erhielten wir 15*g* eines in Wasser schwer löslichen Oxydationsproductes, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 98 bis 99° C. hatte und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

I. 0·2183*g* Substanz gaben 0·5654*g* Kohlensäure und 0·2335*g* Wasser, entsprechend 0·1542*g* Kohlenstoff und 0·02594*g* Wasserstoff.

II. 0·2279*g* Substanz gaben 0.5892*g* Kohlensäure und 0·2441*g* Wasser, entsprechend 0·1607*g* Kohlenstoff und 0·02712*g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:			Berechnet für $C_{22} H_{42} O_2 (OH)_2$
	I.	II.	
C.	70·64	70·55	70·97
H.	11·88	11·90	11·83

Die Säurezahl wurde zu 152·0 gefunden und daraus das Molekulargewicht von 368·4 berechnet.

Auch diese Zahl stimmt für eine Säure der Zusammensetzung $C_{22} H_{42} O_2 (OH)_2$, welche das Molekulargewicht von 372 hat.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Brassidinsäure aus alkalischen Lösungen von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen addirt und eine gesättigte Dioxyfettsäure gibt, welcher wir den Namen Isodioxybehensäure beilegen wollen.

Eigenschaften der Isodioxybehensäure.

Die Isodioxybehensäure schmilzt bei 98 bis 99° C., ist unlöslich im Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, Eisessig und Toluol, leicht löslich in heissem Alkohol. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln.

Ihre Alkalisalze sind leicht zu erhalten, wenn man die Lösung der Säure mit Alkali genau neutralisirt, zur Trockene

eindampft und das erhaltene Salz aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirt. Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus dem Kalisalze kann man durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit löslichen, neutralen Salzen die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle als flockige, im Wasser unlösliche Niederschläge erhalten.

Oxydation der Ricinelaïdinsäure.

Behufs Darstellung der Ricinelaïdinsäure wurde reine Ricinusölsäure mit wenig Salpetersäure versetzt und in diese Mischung unter Erwärmen 10 Minuten hindurch salpetrige Säure eingeleitet. Das erhaltene Reactionsproduct wurde dann in kaltes Wasser eingestellt und aus Alkohol umkrystallisirt.

12*g* der so dargestellten, reinen Ricinelaïdinsäure wurden unter den gewöhnlichen Verhältnissen bei Zimmertemperatur in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sie gaben bei der üblichen Aufarbeitung 9*g* eines in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gab das Oxydationsproduct bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2210*g* Substanz gaben 0·5225*g* Kohlensäure und 0·2178*g* Wasser, entsprechend 0·1425*g* Kohlenstoff und Wasserstoff.

II. 0·2582*g* Substanz gaben 0·6100*g* Kohlensäure und 0·2560*g* Wasser, entsprechend 0·1664*g* Kohlenstoff und 0·02844*g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:			Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$
	I.	II.	
C.	64·85	64·73	65·06
H.	10·95	11·07	10·84

Demnach addirt die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen unter Bildung einer Trioxystearinsäure, welche mit den beiden Trioxystearinsäuren, die wir seinerzeit[1] bei der

[1] Monatshefte für Chemie 1888. S. 475.

Oxydation der Recinusölsäure erhalten haben, isomer ist. Wir wollen ihr den Namen β-Isotrioxystearinsäure beilegen, während wir die bei 110 bis 111° C. schmelzende Isotrioxystearinsäure von nun an als α-Isotrioxystearinsäure ansprechen wollen.

Eigenschaften der β-Isotrioxystearinsäure.

Sie schmilzt bei 114 bis 115° C., ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und Petroleumäther, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Benzol. Aus letzterem krystallisirt sie in rhombischen, an den Ecken gewöhnlich abgestumpften Prismen. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt die β-Isotrioxystearinsäure in langen Nadeln, welche aber denselben Habitus besitzen, wie die aus Benzol erhaltenen Prismen. Aus verdünntem Alkohol kann man die Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die sich unter dem Mikroskope aus rhombischen Prismen, mit abgestumpften Ecken bestehend erweisen.

Was die Salze dieser Säure betrifft, so gilt für dieselben im wesentlichen dasselbe, wie für die Salze der Isodioxybehensäure. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden, die übrigen Salze werden aus den Alkalisalzen durch Fällung mit löslichen Salzen als amorphe Niederschläge erhalten.

Wenn wir die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate überblicken, so ergibt sich, dass die Brassidinsäure und Ricinelaïdinsäure bei Oxydation mit Kaliumpermanganat der Regel folgen, welche der eine von uns vor etwa zwei Jahren aufgestellt hat. Diese beiden Säuren reihen sich in dieser Beziehung an die Ölsäure, Linolsäure, die beiden Linolensäuren, die Undecylensäure, Erucasäure und die Ricinusölsäure an.

Über weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Säuren hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Über einige aldehydische Condensationsproducte des Harnstoffes und den Nachweis des letzteren

von

Dr. Ernst Lüdy.

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Es ist bekannt, dass die bisherigen Methoden zum qualitativen Nachweis von Harnstoff und zur quantitativen Bestimmung desselben in thierischen Flüssigkeiten in mancher Hinsicht der Vereinfachung und Vervollkommnung bedürfen. Was zunächst den qualitativen Nachweis betrifft, so hat z. B. Schiff[1] angegeben dass eine wässerige Lösung von Harnstoff mit drei Theilen concentrirter Furfurollösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, sich allmählich purpurviolett färbt und dann zu einer braunschwarzen Masse erstarrt. Auch Harn gibt diese Färbung, allerdings als Mischfarbe zwischen Orange und Violett; die gleiche Färbung erhält man auch mit Allantoin. C. L. Bloxam[2] empfiehlt folgendes Verfahren, um Harnstoff in Flüssigkeiten nachzuweisen. Falls dieselben Salpetersäure enthalten, werden sie mit Chlorammonium, sonst mit Salzsäure versetzt, dann eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt, als dicke, weisse Dämpfe entweichen; darnach löst man das Hinterbliebene in 1 bis 2 Tropfen Ammoniak, fügt Chlorbarium hinzu und erhält, wenn Harnstoff zugegen war, beim Reiben mit einem Glasstab

[1] Berl. Ber. 1877, S. 773.

[2] Berl. Ber. 1883, S. 2322 und Chem. news 47, 285.

eine krystallinische Fällung von Bariumcyanurat. Nimmt man $CuSO_4$ statt Chlorbarium, so scheiden sich nach einigen Minuten schön rothviolette Krystalle von Cuprammoniumcyanurat aus.

Beide Reactionen haben bei physiologisch-chemischen Untersuchungen wenig oder keine Anwendung gefunden. Um Harnstoff im Blute oder pathologischen Flüssigkeiten nachzuweisen, wird gewöhnlich die enteiweisste Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, das alkoholische Filtrat verdunstet, das bei Anwendung von Harnstoff neben NaCl-Krystallen auch die rhombischen Nadeln enthalten soll, die durch Zusatz von HNO_3 in die sechsseitigen Tafeln des salpetersauren Harnstoffes verwandelt werden. Nicht in allen Fällen gelingt es jedoch, im Alkoholrückstand die rhombischen Nadeln des Harnstoffes zu erhalten, und auch hier sind Verwechslungen mit Natriumacetat, das auch in rhombischen Nadeln krystallisirt, möglich. Die meisten pathologischen Flüssigkeiten enthalten Alkalicarbonat, das ihre alkalische Reaction bedingt. Zur Entfernung des Eiweisses werden sie mit Essigsäure schwach angesäuert und das so entstandene Natriumacetat geht in den Alkohol über. In solchen Fällen wäre ein präciser Nachweis, dass die erhaltenen rhombischen Krystalle wirklich Harnstoff sind, von hohem Werthe. Wird aus Blut oder pathologischen Flüssigkeiten durch das mehrfache Gewicht absoluten Alkohols das Eiweiss ausgefällt, so erhält man allerdings im Alkoholextracte keine nadelförmigen Krystalle von Natriumacetat. Stehen aber nur geringe Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Verfügung, so gelingt es nur in den seltensten Fällen, Harnstoffkrystalle rein zu isoliren, um z. B. damit die Schiff'sche Reaction anzustellen. Inwiefern sich dazu die Reaction von Bloxam eignet, darüber habe ich keine Erfahrung.

In den Liebig'schen Annalen hat Schiff[1] eine Reihe von Condensationsproducten aus Harnstoff und Aldehyden beschrieben, die in den meisten Fällen durch Austritt des aldehydischen Sauerstoffes mit 2 Wasserstoffen zweier verschiedener Harnstoffmoleküle entstehen. Diese Körper bilden sich sowohl bei directer Einwirkung der Aldehyde auf trockenen Harnstoff, als auch bei

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 151, S. 186, Jahrg. 1869.

Anwendung von Harnstofflösungen. Schiff sagt, dass, wenn man die Körper in verdünntem Zustande und bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur auf einander einwirken lässt, sich Diureïde bilden, lasse man aber die Körper bei höherer Temperatur und in unverdünntem Zustande in Reaction treten, so bilden sich Triureïde, Tetraureïde und Hexaureïde. Da nun in der letzten Zeit verschiedene Aldehyde leichter erhältlich sind, so war es von Interesse, derartige Condensationsproducte darzustellen, indem in solche Form übergeführter Harnstoff leichter zu isoliren und vielleicht auch quantitativ zu bestimmen wäre.

Schon früher beobachtete Prof. Nencki, dass Formaldehyd, welcher jetzt nach den Arbeiten von Loew in concentrirter wässeriger Lösung leicht erhältlich ist, mit salzsäurehaltigen Lösungen von Harnstoff zusammengebracht, ein Condensationsproduct gibt, das sich als ein schneeweisser körniger Niederschlag abscheidet und sowohl in Wasser, als auch in Alkohol unlöslich ist. Auf seinen Wunsch wurde dieser Körper von Herrn Polikier untersucht, welcher fand, dass der Körper nach der Formel $C_2H_4N_2O$ zusammengesetzt ist, also $CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$-Methylenharnstoff ist. Leider ist die Bildung dieses Körpers nicht eine gleichmässige und hängt von der Concentration des Formaldehyds ab. So hat in einem Versuche Polikier fünf Kölbchen aufgestellt, wovon jedes circa eine einem Gramm Harnstoff entsprechende Menge frisch bereiteter Formaldehydlösung und 2 ccm^3 30-percentiger Salzsäure enthielt. Der Percentgehalt an reinem Formaldehyd wurde durch Überführung in das Hexamethylamin[1] ermittelt. Alle Kölbchen wurden gleichzeitig auf etwa 60° erwärmt, dann verkorkt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nach kurzer Zeit wurde der Inhalt der Kölbchen trübe. Nach 24 Stunden wurden die Proben mit gleichen Mengen Wasser versetzt, die entstandenen Niederschläge von Methylenharnstoff mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die von ihm erhaltenen Resultate veranschaulicht folgende Tabelle:

[1] Berl. Ber. 1883, S. 1333.

Harnstoff in *g*	CH_2O in cm^3	Concentration des CH_2O	Erhaltene Menge von Methylenharnstoff	Procente der Ausbeute
1·0840	36	4·60%	0·2880 *g*	22·13
0·9865	19	8·10	0·5142	43·50
0·9157	10	13·60	0·3450	31·33
1·2600	9	22·00	0·8725	57·70
1·3325	8	26·98	1·4460	90·45

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass je grösser die Concentration des Formaldehyds ist, desto grösser die Ausbeute. Sodann ist Methylenharnstoff in wässeriger Salzsäure ein wenig löslich; werden die Filtrate mit Soda neutralisirt, so trübt sich die Flüssigkeit und nach längerer Zeit entsteht ein merklicher Niederschlag von ausgefälltem Methylenharnstoff. Ferner muss die Formaldehydlösung möglichst frisch sein und auch kein Methylalkohol oder Aceton enthalten. Eine drei Wochen alte Lösung des Formaldehyds gab mit Harnstofflösung einen viel geringeren Niederschlag als eine frisch bereitete. Wird der Harnstoff nicht in fester Form angewendet, so ist es nöthig, die Lösung möglichst concentrirt zu haben.

Versuche, aus Harn mittelst Formaldehyd den Harnstoff vollkommen auszufällen, ergaben keine befriedigenden Resultate, indem die Menge des erhaltenen Methylenharnstoffes keine constante, aber stets eine geringere war als die mit dem Hüfner-schen Apparate gefundene. Ähnlich wie aus Harnstoff wird aus Formaldehyd und Sulfoharnstoff ein weisser, amorpher, bei 200 bis 203° schmelzender Körper erhalten, der Methylensulfoharnstoff; Methylensulfoharnstoff wird ferner erhalten durch Einwirkung von Methylal auf Sulfoharnstoff.

Herr Polikier war verhindert, seine Arbeit im Laboratorium des Prof. Nencki fortzusetzen. Die Löslichkeit des Methylenharnstoffes in Salzsäure und die Veränderlichkeit des Formaldehyds machten es aber wünschenswerth, die Darstellung dieses Körpers auf andere Weise zu probiren. Ich habe diese Unter-

suchungen aufgenommen und ging von Methylenchloracetin $CH_2ClC_2H_3O_2$ aus. Dieser Körper wurde dargestellt von Henry[1] und bildet eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 115—116° siedet; sie entsteht beim Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Essigsäuremethylester. In Berührung mit Wasser zerfällt das Methylenchloracetin in Essigsäure, Formaldehyd und Salzsäure. Auf diese Weise glaubte ich Formaldehyd in Reaction treten lassen zu können, das im status nascens wirke und unter Vermeidung eines überschüssigen Salzsäurezusatzes. Die Darstellung des Methylenchloracetins in grösseren Mengen war aber mit Schwierigkeiten verbunden; trotz tagelangen Einleitens von trockenem Chlorgas in Methylacetat war die Menge des erst bei 115° überdestillirenden Productes stets eine verhältnissmässig geringe in Hinsicht auf die in Arbeit genommene Quantität Methylacetat. Nach den Angaben von Michael sollte das Einleiten von Chlor unter Kühlen geschehen; ich stellte daher das mit dem Rückflusskühler verbundene, Methylacetat enthaltende Gefäss erst in Eis, wegen ungenügender Einwirkung nachher nur noch in kaltes Wasser. Da aber auch so die Menge des erhaltenen Cl-Derivates eine sehr geringe war, so leitete ich nachher Chlor ein, ohne die Vorlage abzukühlen. Erst jetzt war die erhaltene Ausbeute eine etwas befriedigendere, d. h. wenigstens war diesmal die bei der Rectification des Chlorderivates erst bei 100—120° übergehende Portion etwas grösser als die früheren Male. Reines Methylacetat geht bei 55° über, Methylenchloracetin erst zwischen 115—120°. Es war aber auch möglich, dass sich neben Monochlorderivat auch noch in höherem Grade chlorirte Producte gebildet hatten. Nach Abstumpfung der gebildeten Salzsäure durch kohlensaures Kali und Rectification des Productes unter besonderem Auffangen der bei 115° übergehenden Portion wurde das erhaltene Destillat auf seine Reactionsfähigkeit untersucht. Beim Vermischen mit einer wässerigen Harnstofflösung in den verschiedensten Verhältnissen entstanden in allen Versuchen nach zwei- bis dreitägigem Stehen unter öfterem Umschütteln Niederschläge. Nach dem Filtriren entstand nach einiger Zeit im Filtrat weitere Trübung und Niederschlag,

[1] Berl. Ber. 1873, S. 739.

der sich gleich verhielt wie der erst ausgeschiedene; er war unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Jedenfalls lag hier wieder Methylenharnstoff vor, die Ausbeute war aber geringer als mit Formaldehyd. Leider, wie schon angegeben, war auch die Darstellung des Methylenchloracetins eine zu umständliche und die Menge des erhaltenen Endproductes zu gering, als dass genügend davon hätte hergestellt werden können, um erfolgreiche Versuche anzustellen.

In der oben erwähnten Publication von Schiff berichtet derselbe über ein Condensationsproduct aus Harnstoff und Acroleïn. Ich stellte Acroleïn dar nach der bekannten Methode durch Destillation von 1 Theil Glycerin mit 2 Theilen sauren schwefelsauren Kali's. Das erhaltene Product wurde durch Destillation über Bleioxyd rectificirt und als farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit erhalten. Folgende Zusammenstellung illustrirt die Resultate der Einwirkung von Acroleïn auf Harnstofflösungen.

I. 1 Äqu. Acrol. + mehr als 2 Äqu. Harnstoff.	*a)* 5·0 *g* Harnstoff + 1·5 *g* Acroleïn mit 10% alkohol. Natr. acet.-Lösung.	Kein Niederschlag.
	b) 2·0 *g* Harnstoff + 0·6 *g* Acroleïn in alkohol. Lösung ohne Natr. acet.	Nach vier Wochen geringer Niederschlag.
	c) 2·0 *g* Harnstoff + 0·5 *g* Acroleïn + 40·0 H_2O.	Kein Niederschlag.
	d) 2·5 *g* Harnstoff + 0·8 *g* Acroleïn + 100·0 *g* H_2O (ungefähr die Concentration des Harnes, was seinen Gehalt an Harnstoff betrifft).	Kein Niederschlag.
II. 1 Äqu. Acroleïn, 1 Äqu. Harnstoff.	*e)* 2·5 *g* Harnstoff + 2·3 *g* Acroleïn + 40·0 *g* Alkohol.	Niederschlag nach einer Stunde.
III. 2 Äqu. Acroleïn, 1 Äqu. Harnstoff.	*f)* 2·5 *g* Harnstoff + 4·6 *g* Acroleïn + 40·0 *g* Wasser.	Sofort Niederschlag.

Die Elementaranalyse dieses letzteren Niederschlages ergab folgende Resultate:

Von der über SO_4H_2 getrockneten Substanz = 0·2163 *g* erhielt ich:

H_2O.....0·1266 *g* = 6·50% H

CO_2.....0·3962 *g* = 49·95% C.

Ferner Substanz 0·2054 *g* gaben:

H_2O.....0·1182 *g* = 6·39% H
CO_2.....0·3733 *g* = 49·56% C.

Substanz 0·076*g* ergab bei 17° und 723*mm* Barometerstand:

12·5 cm^3 Stickstoff. = 0·01379 N = 18·14% N.

Ausserdem wurde der Elementaranalyse noch ein Körper unterworfen, der erhalten worden war, noch ehe die eben angeführten Versuche angestellt wurden; in welchen Verhältnissen dort Acroleïn und Harnstoff zusammengebracht worden waren, wurde leider nicht notirt. Der Körper, über SO_4H_2 im Exsiccator getrocknet, ergab folgendes Resultat:

Substanz 0·2187 *g* ergab:

H_2O.....0·1394 *g* = 7·08% H
CO_2.....0·3669 *g* = 45·75% C.

Substanz 0·2086 *g* ergab:

H_2O.....0·1386 *g* = 7·38% H
CO_2.....0·3479 *g* = 45·44% C.

Substanz 0·1072 *g* ergab bei Temperatur 19° und Barometerstand 714:

N-Volumen 19·6 cm^3 = 0·02124 N = 19·81% N.

Substanz 0·0832 *g* ergab bei Temperatur 19° und Barometerstand 715:

N-Volumen 15 cm^3 = 0·01622 N = 19·5% N.

Schiff gibt als Resultat seiner Analysen die Zahlen C 45·47%, H 6·9—7·1%. Ob ihm derselbe Körper vorgelegen hat wie mir, ist nicht sicher, immerhin möglich. Obenstehende von mir erhaltene Zahlen deuten auf einen Körper hin von der Formel $C_{11}H_{20}N_4O_5$, welcher in Procenten enthält C 45·83%, H 6·94%, N 19·44%. 2 Moleküle Harnstoff und 3 Moleküle Acroleïn ergeben die Formel $C_{11}H_{20}N_4O_5$, und man könnte die

Verbindung auffassen als eine Addition von 2 Molekülen Harnstoff zu dem verdreifachten Molekül des Acroleïns, also:

$$\begin{array}{l} CO\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array} \\ \\ CO\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array}\end{array} \left\{ \begin{array}{c} CH_2\\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{array}\right\}_3$$

Es würde dies dafür sprechen, dass das feste Polymerisationsproduct des Acroleïns eine trimolekulare Verbindung ist.

Alle von mir erhaltenen Präparate aus Acroleïn und Harnstoff zeichneten sich durch dieselben Eigenschaften aus; alle hatten ein weisses porzellanartiges Aussehen, von sehr zäher Structur, beim Verreiben bröcklig und nach dem Trocknen ein weisses Pulver gebend, mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbliche. Der Körper wird beim Kochen mit Wasser weich, zähe, ist ganz wenig darin löslich, unlöslich in Alkohol und Äther. Im Capillarröhrchen erhitzt, wird der Körper bei 225° gelb und verkohlt bei 250°, ohne vorher zu schmelzen.

Aus obigen Tabellen ist ersichtlich, dass Condensationsproducte aus Harnstoff und Acroleïn sich um so leichter bilden, je mehr man sich bei der Darstellung dem Verhältniss 2 Äqu. Harnstoff + 3 Äqu. Acroleïn nähert. Da aber, wie die Elementaranalysen ergaben, die Zusammensetzung der gebildeten Niederschläge nicht immer dieselbe ist, man also bei verschiedenen Mengen der in Reaction tretenden Körper verschieden zusammengesetzte Condensationsproducte erhält, so musste von weiteren Arbeiten mit Acroleïn Abstand genommen werden.

In der schon erwähnten Arbeit von Schiff werden Condensationsproducte von Harnstoff mit den verschiedensten Aldehyden: Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w. beschrieben. War einer dieser Körper für den von mir angestrebten Zweck zu gebrauchen, so war es am ehesten von Benzaldehyd zu erwarten, das auch am leichtesten erhältlich ist, und es war daher angezeigt, nähere Versuche mit diesem Körper anzustellen. Ich habe zu dem Zwecke alkoholische Lösungen verschiedener Concentration von Harnstoff mit Benzaldehyd ver-

mischt und das Verhalten der Mischungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

a) 1 *g* Harnstoff + 2 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Sofort Niederschlag.
b) 1 *g* Harnstoff + 4 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Niederschlag nach 24 Stunden.
c) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Kein Niederschlag.
d) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd + H_2SO_4 (als Condensationsmittel).	Kein Niederschlag.
e) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd + HCl.	Kein Niederschlag.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass nur aus ganz concentrirten Harnstofflösungen mit Benzaldehyd ein Condensationsproduct ausfällt; das Condensationsproduct ist eben in Alkohol löslich. Wahrscheinlich entstehen auch in der verdünnten Lösung Condensationsproducte; da dieselben aber in überschüssigem Alkohol löslich sind, so erfolgt keine Fällung. Die sub *a)* und *b)* erwähnten Niederschläge gleichen im Äusseren dem geronnenen Eiweiss; nie aber konnte ich verfilzte Nadeln erkennen, wie Schiff sie beschreibt, sondern stets nur ganz amorphe Körper; ferner ist das Condensationsproduct in H_2O, wenn auch schwer, so doch etwas löslich, eignet sich daher nicht zu einer eventuellen quantitativen Abscheidung von Harnstoff.

Ich hielt es daher für vortheilhafter, die Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf Harnstoff näher zu untersuchen. Schiff gibt an, dass sich die Verbindung von Nitrobenzaldehyd mit Harnstoff gleich verhalte wie mit Benzaldehyd; er spricht von einem Nitrobenzodiureïd von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CO\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix} \\ CO\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} \end{matrix}\Big> CHC_6H_4NO_2 + H_2O.$$

Zu jener Zeit waren die drei isomeren Nitrobenzaldehyde nicht bekannt; es war daher das Nächste, zu untersuchen, ob alle drei Körper mit Harnstoff in Reaction treten, ferner wie sie

sich bezüglich ihrer Löslichkeit in Alkohol verhalten. Paranitrobenzaldehyd war von vorneherein nicht geeignet; aus einer warmen concentrirten alkoholischen Lösung von Paranitrobenzaldehyd und Harnstoff schied sich beim Erkalten sofort das unveränderte Paranitrobenzaldehyd ab. Metanitrobenzaldehyd ceteris paribus schied sich beim Erkalten nicht ab; erst nach fünftägigem Stehen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Metanitrobenzaldehyd mit Harnstoff bildeten sich Krystalle; ob es ein Condensatiosproduct aus Harnstoff oder nur unverändertes Metanitrobenzaldehyd war, wurde nicht weiter untersucht; angenommen, es war wirklich Umsetzungsproduct aus Aldehyd und Harnstoff, so erfolgte seine Bildung zu langsam, als dass der Körper zu einer raschen Isolirung von Harnstoff hätte dienen können. Orthonitrobenzaldehyd ist von den drei Aldehyden am leichtesten löslich in Alkohol, eignet sich daher am besten zur Bildung von Condensationsproducten. Ich habe auch hier das Verhalten des Orthonitrobenzaldehyds zu alkoholischer Harnstofflösung mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure als Condensationsmittel tabellarisch zusammengestellt.

I. Ohne H_2SO_4.

a) 0·5 *g* Harnstoff, 1·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Sofort erstarrt, nachdem die in der Wärme bewirkte Lösung abgekühlt war.
b) 0·5 *g* Harnstoff, 2·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Geringer Niederschlag.
c) 0·5 *g* Harnstoff, 4·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Kein Niederschlag.

II. Mit H_2SO_4.

d) 0·5 *g* Harnstoff, 1·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 8 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Sofort erstarrt.
e) 0·5 *g* Harnstoff, 2·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 16 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Sofort erstarrt.
f) 0·5 *g* Harnstoff, 4·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 16 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Gibt keinen Niederschlag mehr.

Diese Versuche liessen mich vermuthen, dass die ohne Schwefelsäure und die mit Schwefelsäure erhaltenen Condensationsproducte nicht identisch sind, weil:

I. sub *b)* sich kaum ein Niederschlag bildet, während sub *e)* (ceteris paribus) mit H_2SO_4 das Gemisch sofort erstarrt;

II. weil das Aussehen des ohne H_2SO_4 erhaltenen Productes bräunlichweiss, während das mit H_2SO_4 erhaltene Product schneeweiss ist; beide bilden ein Haufwerk prismatischer Nadeln;

III. weil die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Producte verschiedene sind.

Das ohne H_2SO_4 erhaltene Product, das, wie eine spätere Untersuchung ergab, Nitrobenzilidendiureïd ist, ist wenig löslich in kaltem und warmem Wasser, Alkohol und Äther.

Das mit H_2SO_4 erhaltene Product, wie die Untersuchung zeigte, nach der Formel $C_{19}N_4H_{22}O_7$ zusammengesetzt, ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, wenig löslich in kaltem und warmem Alkohol und Äther.

Noch muss bemerkt werden, dass bei der Darstellung der Verbindung $C_{19}N_4H_{22}O_7$ eine zu grosse Menge H_2SO_4 vermieden werden muss und auch beim Zusetzen der H_2SO_4 zu der alkoholischen Lösung dies nur nach und nach tropfenweise und unter beständiger Abkühlung unter einem kalten Wasserstrahl bewerkstelligt werden muss; andernfalls wird die alkoholische Lösung anstatt zu erstarren, sich bräunen, unter Ausscheidung brauner öliger Tropfen, ein sicheres Zeichen, dass ein gebildetes Condensationsproduct, das in einer grösseren Menge Alkohol löslich ist, durch überschüssige Schwefelsäure wieder zersetzt wurde. Um die Eigenschaften der beiden Körper näher zu studiren, habe ich sie in grösseren Mengen dargestellt. Am zweckmässigsten verfährt man folgenderweise:

a) 2·0 *g* Harnstoff werden in 4·0 *g* Alkohol gelöst, dann 2·8 *g* Orthonitrobenzaldehyd zugesetzt und durch schwaches Erwärmen das Gemisch in einem Reagensröhrchen in Lösung gebracht; nach dem Erkalten scheidet sich das gebildete Condensationsproduct aus.

b) 2·0 *g* Harnstoff werden in 8·0 *g* Alkohol gelöst, dann 2·8 *g* Orthonitrobenzaldehyd zugesetzt, bis zur vollständigen Lösung schwach erwärmt und nun nach und nach 64 Tropfen

concentrirte H_2SO_4 zugesetzt. Unter fortwährendem Kühlen des das Gemisch enthaltenden Kölbchens unter einem starken Wasserstrahl erstarrt der Inhalt des letzteren. Die so erhaltenen Producte werden am vortheilhaftesten in einer Reibschale einige Male mit Petroläther verrieben und so lange damit nachgewaschen, bis von Ligroin nichts mehr gelöst wird, wodurch der Überschuss von *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt wird. In Ligroin sind die beiden Condensationsproducte unlöslich, während Nitrobenzaldehyd darin löslich ist. Benzol ist weniger geeignet, da nicht nur Nitrobenzaldehyd, sondern auch die Condensationsproducte darin löslich sind.

Schmelzpunkt von Nitrobenzilidendiureïd 200°.

Schmelzpunkt des Körpers $C_{19}N_4H_{22}O_7$ 170°.

Die Formel des Nitrobenzilidendiureïds $C_9H_{11}N_5O_4$ verlangt 42·68% C, 4·34% H, 27·66% N. Bei der Elementaranalyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt ich folgende Resultate:

Substanz 0·2829 *g* ergab:

H_2O.......0·1201 *g* = 4·71% H
CO_2.......0·4387 *g* = 42·29% C.

Substanz 0·1515 *g* ergab:

39·8 cm^3 N-Gas bei Temperatur 21° und Barometerstand 697 = 27·21% N.

Die Analyse des mit Schwefelsäure dargestellten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0·1028 *g* gaben 13 cm^3 N-Gas bei 21° Temperatur und 714 *mm* Barometerstand = 0·013808 *g* N = 13·43% N.

0·1988 *g* gaben 24·8 cm^3 N-Gas bei 17° Temperatur und 709 *mm* Barometerstand = 0·026629 *g* N = 13·39% N.

Substanz 0·1993 *g* ergab:

H_2O.......0·0985 *g* = 5·46% H
CO_2.......0·4002 *g* = 54·78% C.

Substanz 0·2327 *g* ergab:

H_2O.......0·1200 *g* = 5·71% H
CO_2.......0·4722 *g* = 55·306% C.

Substanz 0·208 *g* ergab:

$$H_2O \ldots\ldots\ldots 0\cdot1036\,g = 5\cdot53\%\ H$$
$$CO_2 \ldots\ldots\ldots 0\cdot4165\,g = 54\cdot64\%\ C.$$

Diese Analysen deuten auf einen Körper hin von der schon erwähnten empirischen Formel $C_{19}N_4H_{22}O_7$, welche in Procenten verlangt:

C 54·54%, H 5·26%, N 13·39%.

Die Zusammensetzung des Körpers brachte mich auf die Vermuthung, dass hier auch Alkohol in Reaction getreten ist. Der Nachweis war auch leicht zu führen. Die Substanz, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt unter Wasseraufnahme in Nitrobenzaldehyd, Harnstoff und Alkohol. Wurde die Zersetzung in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen vorgenommen, so ging in die Vorlage neben Nitrobenzaldehyd auch Alkohol über; in der von Nitrobenzaldehyd abfiltrirten Lösung war durch die Jodoformreaction Alkohol leicht nachzuweisen. Die Constitution des Körpers kann daher folgende sein:

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH = N \\ NO_2C_6H_4CH = N \end{matrix} \Big> CO + (C_2H_5OH)_2,$$

oder, was ich für wahrscheinlicher halte, ist hier Alkohol in das Molekül getreten, in welchem Falle die Substanz folgende Structur hätte:

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH — NH \\ O—C_2H_5 \\ O—C_2H_5 \\ NO_2C_6H_4CH — NH \end{matrix} \Big> CO.$$

Bezüglich der Bildung der beiden Körper habe ich durch weitere Versuche Folgendes ermittelt: *o*-Nitrobenzilidendiureïd bildet sich sowohl bei Überschuss von Harnstoff, als bei Über-

schuss von Orthonitrobenzaldehyd; es bildet sich stets, wenn man alkoholische Lösungen von Harnstoff und Orthonitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade eindampft. Der Körper von der Zusammensetzung $C_{19}N_4H_{22}O_7$ bildet sich nur bei Überschuss von Harnstoff. Sowohl wegen dieses letzteren Umstandes als auch wegen der leichteren Zersetzbarkeit dieser Verbindung bei zu grosser Menge Schwefelsäure war vorauszusehen, dass sich von den beiden Körpern wohl eher Nitrobenzilidendiureïd zu einer quantitativen Bestimmung von Harnstoff verwenden liesse, da dessen Bildung weniger von Zufälligkeiten abhängig war und er sich namentlich auch bei Überschuss von Nitrobenzaldehyd bildete, man also sicher sein konnte, dass aller Harnstoff in Reaction getreten war.

Das Nächste war nun, eine Reaction aufzufinden, mittelst der man im Stande sei, in einem gegebenen Falle die Anwesenheit des Condensationsproductes aus Nitrobenzaldehyd und Harnstoff schnell und sicher nachzuweisen. Nitrobenzilidendiureïd gibt als solches keine charakteristische Reaction; weder mit Metallsalzlösungen, noch mit Phenylhydrazin, noch Natriumamalgam erhielt ich ein irgendwie kenntliches Umwandlungsproduct; doch ist es leicht nachzuweisen, wenn die Substanz durch verdünnte Schwefelsäure in seine Componenten zerlegt wird, da *o*-Nitrobenzaldehyd mehrere charakteristische Reactionen gibt. Das am nächsten liegende war die Umwandlung des Nitrobenzaldehyds in Indigblau mittelst Aceton und verdünnter Natronlauge oder Bildung von Nitromalachitgrün mittelst Chlorzink und Dimethylanilin. Beide Reactionen sind sehr empfindlich; noch empfindlicher jedoch und zum Nachweis kleinster Spuren besonders geeignet ist das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyd gegen Phenylhydrazin. Vermischt man nämlich alkoholische Lösungen der beiden Körper, so nimmt die Lösung eine tiefrothe Farbe an, und beim Erkalten scheiden sich prismatische Nadeln von scharlachrother Farbe aus. Es war anzunehmen, dass hier das Phenylosazon vorlag von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N = CHC_6H_4NO_2, \end{array}$$

da schon früher Emil Fischer[1] aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N = CHC_6H_5 \end{array}$$

erhalten hat. Die Analyse des Körpers bestätigte meine Vermuthung. Bemerkenswerth und für vorliegende Arbeit von Wichtigkeit ist namentlich der Umstand, dass sich das Phenylosazon sehr leicht bildet und auch beim Vermischen von Flüssigkeiten mit minimalsten Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin eine orangegelbe, respective rothe Färbung auftritt. So konnte jedenfalls durch die Bildung des Phenylosazons Nitrobenzilidendiureïd mit Leichtigkeit nachgewiesen, eventuell constatirt werden, ob alles überschüssig zugesetzte Nitrobenzaldehyd durch Auswaschen entfernt war. Ich beabsichtigte zuerst, nach der Bildung des Condensationsproductes aus Harnstoff und Nitrobenzaldehyd den Überschuss von Nitrobenzaldehyd durch warmen Petroläther zu entfernen, da, wie oben bemerkt, Nitrobenzilidendiureïd darin unlöslich ist, während *o*-Nitrobenzaldehyd in Lösung geht. So schön dies theoretisch schien, in der Praxis war es nicht anzuwenden; denn das Condensationsproduct, erhalten durch langsames Eindampfen alkoholischer Lösungen von Nitrobenzaldehyd und Harnstoff in einer nicht zu kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade, ist erstens beim Kochen mit Petroläther zur Entfernung überschüssig zugesetzten Nitrobenzaldehyds nur sehr schwierig von den Wänden der Schale zu entfernen, respective auf ein gewogenes Filter zu bringen; zweitens ist Petroläther wegen seiner leichten Entzündlichkeit zu praktischen Arbeiten nicht geeignet. Der dritte und Hauptgrund, warum Petroläther nicht angewendet werden kann, erhellt aus Folgendem: Wird vom alkoholischen Auszug des zur Syrupdicke eingedampften Harns mit alkoholischer Lösung von Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, so hinterbleibt als Rückstand nicht nur das Condensationsproduct aus Harnstoff und Nitrobenzaldehyd, sondern auch

[1] Berl. Ber. 17, 572.

die mit dem Harnstoff in alkoholische Lösung gegangenen übrigen in Alkohol löslichen Bestandtheile des Harns, wie geringe Mengen Kreatinin, flüchtige Fettsäuren, Farbstoffe u. s. w.; der Rückstand kann nun sehr leicht durch ein- bis zweimaliges Auskochen mit Alkohol von diesen Stoffen befreit werden, was natürlich durch Petroläther nicht geschehen kann; zu gleicher Zeit wird durch Auskochen mit Alkohol auch das im Überschuss zugesetzte *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt, das zudem in Alkohol auch leichter löslich ist als in Petroläther.

Es ist also klar, dass man von der Anwendung von Petroläther Umgang nehmen muss und an dessen Stelle Alkohol treten lässt. Die Anwendung dieses, in diesem Falle einzig möglichen Lösungsmittels, zur Entfernung der erwähnten, mit Nitrobenzilidendiureïd im Rückstand sich befindlichen Harnbestandtheile, macht nun aber sofort eine genaue quantitative Bestimmung von Harnstoff auf diesem Wege unmöglich, weil Nitrobenzilidendiureïd in Alkohol ganz wenig löslich ist. Beim Behandeln des Rückstandes mit kochendem Alkohol wird etwas von dem Condensationsproduct mit in Lösung gehen, wenn auch in minimalen Mengen, doch immerhin so viel, um eine quantitative Ermittelung von Harnstoff zu hindern. Trotz dieses Übelstandes hielt ich es dennoch für nicht unwichtig, die Isolirung von Harnstoff aus Harn nach dieser Methode eingehender zu studiren; denn schon das Auffinden eines sicheren qualitativen Nachweises von Harnstoff aus irgend einer pathologischen Flüssigkeit z. B. war ja interessant genug, um der Sache näher zu treten.

Es is oben erwähnt worden, welches Verfahren ich als das praktischeste zur Isolirung von Harnstoff gefunden habe. Der alkoholische Auszug des syrupartigen Verdampfungsrückstandes aus der eventuell Harnstoff enthaltenden Flüssigkeit wird mit einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd versetzt. Nitrobenzaldehyd muss in solcher Quantität vorhanden sein, dass aller Harnstoff, der muthmasslich angenommen werden darf, in Reaction treten kann. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und nachher mit Alkohol übergossen, kurze Zeit erwärmt und der Alkohol abgegossen, dies zwei- bis dreimal wiederholt, d. h. so lange, bis alle in Alkohol löslichen Stoffe wieder entfernt sind und der Alkohol mit Phenyl-

hydrazinlösung keine Farbenreaction mehr zeigt, also auch überschüssig zugesetztes Nitrobenzaldehyd verschwunden ist. War Harnstoff vorhanden, so hinterbleibt das Condensationsproduct — Nitrobenzilidendiureïd — als weisslicher pulveriger Körper. Es ist bemerkenswerth, dass Nitrobenzilidendiureïd sehr intensiv an den Wänden der Porzellanschale haftet und in Folge dessen auch bei minimalen Mengen sehr leicht wahrgenommen werden kann. Nunmehr wird der Rückstand mit wenig verdünnter Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin übergossen, mit circa 5—10 Tropfen einer etwa zehnprocentigen Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. War der Rückstand wirklich Nitrobenzilidendiureïd, so wird sich die Flüssigkeit sogleich röthen, in Folge Bildung des schon erwähnten Farbstoffes — des Phenylosazons des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Diese Reaction ist sehr empfindlich und sicher; durch Kochen mit angesäuertem Wasser wird Nitrobenzilidendiureïd leicht in seine Componenten gespalten.

Phenylhydrazin dient also einerseits dazu, um zu constatiren, wann Nitrobenzilidendiureïd durch Auswaschen mit Alkohol von überschüssigem Nitrobenzaldehyd befreit ist, indem so lange mit Alkohol behandelt wird, bis derselbe mit Phenylhydrazin nicht mehr die rothe Färbung gibt; anderseits kann man mit Phenylhydrazin das Condensationsproduct als wirklich aus Nitrobenzaldehyd und Harnstoff enstanden identificiren, wieder durch Bildung des nämlichen Farbstoffes nach Zersetzung von Nitrobenzilidendiureïd mit verdünnter Schwefelsäure. Es war daher aus diesem Grunde wichtig, zu erfahren, wie sich Nitrobenzilidendiureïd beim Kochen mit Alkohol verhält, d. h. ob dasselbe nicht etwa schon beim Behandeln mit kochendem Alkohol zersetzt wird, in welch letzterem Falle natürlich die vorgeschlagenen Farbenreactionen mit Phenylhydrazin ihre Bedeutung verloren hätten. Es wurde daher 1 *g* Nitrobenzilidendiureïd mit 20 *g* Alkohol in einem durch einen Kühler mit einer Vorlage verbundenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt und während einiger Zeit destillirt. Im Destillat war Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin nicht nachzuweisen; das Condensationsproduct wird daher beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt; ein Controlversuch bewies mir nämlich, dass, wenn eine alkoholische Lösung

von *o*-Nitrobenzaldehyd der Destillation unterworfen wird, Nitrobenzaldehyd mit den Alkoholdämpfen in das Destillat übergeht; folglich hätte auch bei einer eventuellen Zersetzung des Condensationsproductes beim Kochen mit Alkohol *o*-Nitrobenzaldehyd im Destillate sich finden müssen. Das Condensationsproduct ist auch beim Kochen mit Wasser nicht zersetzbar, was auf ähnliche Weise durch Untersuchung des Destillates auf Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin constatirt wurde. Nur durch schwach mit einer Mineralsäure angesäuertes Wasser wird das Condensationsproduct zersetzt und ist im Destillate *o*-Nitrobenzaldehyd nachweisbar. Diese Versuche beweisen also, dass die von mir oben empfohlene Methode der Farbenreactionen durch keinerlei Zufälligkeiten unsicher gemacht werden kann.

Es handelte sich nun darum, zu erfahren, wie viel Harnstoff auf die im Obigen beschriebene Weise nachgewiesen werden kann. Ich extrahirte daher zur Syrupdicke verdampften Harn mit Alkohol und bestimmte im alkoholischen Extract den Harnstoffgehalt nach der Knop-Hüfner'schen Methode. Der alkoholische Extract enthielt z. B. 0·545% Harnstoff. In 0·1 cm^3 Harn (= 0·005 Harnstoff) konnte derselbe noch gut nachgewiesen werden, ja sogar in 0·02 cm^3 (=0·00109 Harnstoff) war dessen Anwesenheit noch zu constatiren.

Die hier hinzuzufügenden Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd sind natürlich auch dementsprechend klein. Es ist vortheilhaft, ehe man nach Bildung des Condensationsproductes durch Auswaschen mit Alkohol den überschüssig zugesetzten *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen; so wird wohl beinahe aller überschüssig zugesetzte Nitrobenzaldehyd sich verflüchtigen, da er ja schon bei Temperaturen unter 100° flüchtig ist; man braucht dann in diesem Falle nur einmal mit Alkohol auszuwaschen und kann sicher sein, allen überschüssigen Nitrobenzaldehyd entfernt zu haben. Befürchtet man bei minimalen Mengen von Harnstoff, dass der zum Auswaschen dienende Alkohol auch die geringen Mengen des Condensationsproductes aufgelöst habe und man so vielleicht nicht mehr im Stande sei, dessen Anwesenheit zu beweisen, so überzeugt man sich auf folgende einfache Weise, ob die Befürchtung wirklich ihre

Berechtigung hat. Man gibt zum Alkohol, der zum Auswaschen des nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade resultirenden Rückstandes gedient hatte, 1—2 Tropfen der Phenylhydrazinlösung; tritt eine Rothfärbung, eventuell Gelbfärbung auf, so muss also ein zweites Mal mit Alkohol ausgewaschen werden; man nimmt dann den in erster Linie zum Auswaschen in Anwendung gebrachten Alkohol, theilt ihn in zwei Hälften und setzt zu der einen 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und erhitzt beide Theile. Wird die mit Schwefelsäure versetzte Hälfte nach dem Erhitzen röther erscheinen wie die andere Hälfte, so kann man sicher sein, dass Nitrobenzilidendiureïd im Waschalkohol vorhanden ist, Harnstoff also vorliegt. Man wird also immer auf diese Weise auf doppelte Art sich von der Gegenwart von Harnstoff überzeugen können. Sind die Spuren ganz minimal, so werden sie immerhin im Waschalkohol zum Vorschein kommen, 2—1 *mg* Harnstoff kann aber noch als weisser Beschlag in der Porzellanschale und nachherige Identificirung mit verdünnter Schwefelsäure und Phenylhydrazin nachgewiesen werden.

Wie schon oben erwähnt wurde, kann Nitrobenzilidendiureïd auch noch durch die Indigoprobe nachgewiesen werden. Man zersetzt das Nitrobenzilidendiureïd durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, kühlt ab, macht schwach alkalisch mit NaHO und setzt einige Tropfen Aceton hinzu; es ist dies die bekannte Indigodarstellung aus *o*-Nitrobenzaldehyd.[1] Nach dieser Methode können noch 3 *mg* Harnstoff nachgewiesen werden; doch ist die Methode, abgesehen davon, dass sie nicht so fein ist wie die Phenylhydrazinprobe, desswegen unpraktisch, weil zur Indigobildung immer eine gewisse Zeit erforderlich ist. Noch weniger empfindlich als die Indigoprobe ist die Nitromalachitgrünprobe. Beide Proben stehen an Empfindlichkeit der Phenylhydrazinprobe nach.

Dass ausser Harnstoff kein anderer Bestandtheil des Harns mit Nitrobenzaldehyd eine Verbindung eingeht, also auf diese Weise Irrthümer entstehen könnten, davon habe ich mich hinreichend überzeugt.

---

[1] Berl. Ber. 15, 2856.

So glaube ich also eine Methode ausfindig gemacht zu haben, die erlaubt, die kleinsten Mengen Harnstoff leicht nachzuweisen, und die daher sowohl von der Schiff'schen, wie der Biuret-Reaction den Vorzug verdient.

Es war noch von Interesse, die schöne rothe Verbindung des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Phenylhydrazin näher zu charakterisiren. Dieser Körper entsteht leicht, wenn äquivalente Mengen der beiden Componenten, beide in warmem Alkohol gelöst, mit einander vermischt werden. Beim Erkalten der warmen Lösung scheidet sich das Condensationsproduct in scharlachrothen prismatischen Krystallnadeln ab. Die Krystalle sind in Wasser in ganz unbedeutender Menge löslich, in der Wärme etwas mehr, das Wasser nimmt orangegelbe Farbe an; die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Körper, was dafür spricht, dass die Nitrogruppe unverändert ist. Ein fernerer Beweis dafür, dass es wohl der Sauerstoff der Aldehyd- und nicht derjenige der Nitrogruppe ist, der als Wasser ausgetreten ist, ist der, dass beim Behandeln einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam die rothe Lösung dunkler wird und sich nach und nach entfärbt, sich also wohl NO_2 in NH_2 verwandelt hat. Die Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

	CO_2	C	H_2O	H
Substanz 0·2018 ergab:	0.4761	= 64·32%	0·087	= 4·78%
Substanz 0·2323 ergab:	0.5495	— 64·48	0·1022	= 4·86

	N-Volumen	Temperatur	Barometerstand	N
Substanz 0·1248 ergab: ..	19·6	15°	733	= 17·39%
Substanz 0·1238 ergab: ..	19.8	17	718	= 17·42,

woraus sich die empirische Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ oder ein Körper von folgender Structur ergibt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad | \\ \quad N = CHC_6H_4NO_2. \end{array}$$

Die Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ verlangt C 64·73%, H 4·56%, N 17·42%. Es ist also der aldehydische Sauerstoff mit 2 Wasserstoffen der NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins ausgetreten.

Bekanntlich hat Fischer[1] Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone empfohlen. Weil Fischer die Einwirkung von Nitrobenzaldehyd auf Phenylhydrazin nicht in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat, so hielt ich es der Mühe werth, auch die zwei anderen Isomere von *o*-Nitrobenzaldehyd — die Meta- und die Paraverbindung — auf Phenylhydrazin einwirken zu lassen. Das Phenylosazon der Paraverbindung, nach gleichem Verfahren dargestellt wie die Orthoverbindung, bildet dunkelrothe prismatische Nadeln, von tieferem Roth als diejenigen der Orthoverbindung; das Metaderivat krystallisirt in prismatischen Tafeln von orangegelber Farbe. Die Schmelzpunkte der drei Verbindungen sind wie folgt:

der Orthoverbindung . . . . 148°
der Paraverbindung . . . . 155°
der Metaverbindung. . . . . 120°.

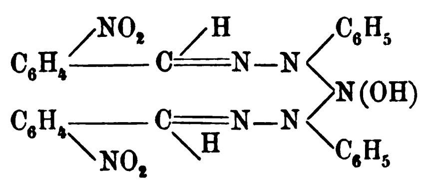
Da die Körper schön roth gefärbt sind, so wurde auch ihr Verhalten gegen Wolle und Seide geprüft. Das Resultat war, dass die beiden Farbstoffe der Ortho- und Paraverbindung Wolle und Seide orangegelb färben; auf Wolle ist aber der Farbstoff nicht walkächt. Die Metaverbindung wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst; aus der Lösung fiel beim Behandeln mit Wasser ein grüner, respective hellgelber Niederschlag aus, grün, wenn man die Schwefelsäure längere Zeit und unter Erwärmen hatte einwirken lassen, gelb, wenn die Einwirkung nur einige Minuten und in der Kälte stattgefunden hatte. Leider waren die Niederschläge nicht krystallinisch, sondern amorph. Das Orthoderivat gibt mit concentrirter Schwefelsäure behandelt dunkelblaue Lösung, nach Wasserzusatz einen braunen Niederschlag. Die Paraverbindung löst sich in Schwefelsäure roth; ähnlich wie die Metaverbindung, gibt sie beim Behandeln mit Wasser einen gelbgrünlichen Niederschlag. Auch diese Niederschläge sind amorph, alle sind in Wasser wenig löslich, etwas mehr beim Erhitzen, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig löslich in Chloroform und unlöslich in Äther und Petroläther. Trotz vieler Bemühungen gelang es mir nicht, diese

[1] Berl. Ber. 17, 572.

Niederschläge krystallinisch zu erhalten, immer schieden sie sich aus Lösungen von Alkohol oder Essigsäure amorph wieder ab.

Die aus der Metaverbindung erhaltenen grünen und gelben Derivate wurden einer genauen Untersuchung unterworfen. Weder in verdünnten Alkalien, noch verdünnten Mineralsäuren waren sie löslich, hatten also weder sauren, noch basischen Charakter; mit concentrirter Schwefelsäure gaben sie wieder rückwärts die tiefrothe Färbung. Färbende Eigenschaften hatte keiner der Niederschläge in ausgesprochenem Masse und boten daher für weitere Untersuchung wenig Interesse.

Salpetrige Säure wirkt auf die Phenylosazone der Nitrobenzaldehyde ein. Zur Darstellung der Nitrosoverbindung aus dem Metaproducte habe ich folgendes Verfahren als zweckmässig befunden: Das Phenylosazon wird in wenig Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, dann eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzugefügt unter beständigem Kühlen in Eis; sofort scheidet sich ein hellgelber Niederschlag in feinen prismatischen Nadeln aus. In Phenol gelöst und dann mit Schwefelsäure versetzt, gibt der Körper nicht die Liebermann'sche Reaction, wesshalb ihm wahrscheinlich die Constitution einer Isonitrosoverbindung zukommt:



Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig tiefblauer Farbe; beim Behandeln der Lösung mit Wasser fällt ein brauner Körper aus. Der Körper ist als Farbstoff nicht verwendbar. Durch Einwirkung von Brom habe ich keine krystallinischen Substitutionsproducte erhalten.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(V. Mittheilung)

von

Zd. H. Skraup und **J. Würstl.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bei vergleichender Untersuchung der Oxydationsproducte, die aus den vier wichtigeren Chinaalkaloiden, dem Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Chinidin entstehen, hat sich gezeigt, dass die ersten zwei bei ihrem Zerfalle zwei verschiedene Chinolinderivate, die Cinchoninsäure, bezüglich Chininsäure, sonst aber dieselben Spaltungsproducte, das Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ und die Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$, liefern, demnach in ihrer Constitution nur sehr wenig abweichen können.

Beim Cinchonidin und Chinidin liegen ähnliche Erfahrungen auch schon vor, doch nicht im wünschenswerthen Ausmasse; denn es ist zwar gelungen, aus beiden neben Chinolincarbonsäuren, die identisch sind mit jenen, die aus Cinchonin, beziehlich Chinin entstehen, die Cincholoiponsäure darzustellen, nicht aber ein Spaltungsproduct mit neun Kohlenstoffatomen, das dem Cincholoipon aus Cinchonin und Chinidin analog wäre, und desshalb sind die Beziehungen zwischen Cinchonidin und Chinidin nicht in dem Masse festgestellt, wie jene zwischen Cinchonin und Chinin.

Die Ausfüllung dieser Lücke, die auch das Verhältniss zwischen den isomeren Chinaalkaloiden nahe berührt, ist Gegenstand dieser Mittheilung.

Chinidin.

Wie der eine von uns vor einiger Zeit[1] mitgetheilt hat, erhielt er aus dem Chinidin neben dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz

[1] Monatshefte f. Chem. X, I, 65.

der Cincholoiponsäure einen alkohollöslichen Theil, aus welchem Quecksilberchlorid noch kleine Quantitäten von Chininsäure abschied und der dann allmälig zu krystallisiren begann.

Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich nun reichliche Mengen kleiner Krystallkörner gebildet, die mit einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure angerührt, von der Mutterlauge leicht zu trennen waren, welche wieder eingedampft eine zweite mit der ersten identische Krystallisation gab. Die erste Krystallisation betrug 3 *g*, die zweite 2 *g*.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, bildet die Substanz compacte Prismen, die bei 199—201° unter Gasentwicklung schmelzen, chlorhältig sind und, was Ansehen und Löslichkeit betrifft, mit dem Cincholoiponchlorhydrat vollständig übereinstimmen.

0·2357 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·162 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl.........	16·96	17·10

Die krystallographische Untersuchung zeigte, dass dieselben Formen auftreten wie bei dem Cincholoiponchlorhydrat aus Chinin und Cinchonin.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstand ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 122—123°, das, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, beim langsamen Abdunsten grosse und gut ausgebildete Krystalle lieferte.

Durch Fällen des Chlorhydrates mit Goldchlorid schied sich die charakteristische Golddoppelverbindung in Form von dünnen, glänzend gelben Blättchen aus. Sie sind leicht in warmem, schwierig dagegen in kaltem Wasser löslich; ihr Schmelzpunkt ist 203—204°.

0·197 *g* Substanz gaben 0·0765 Au.

	Gefunden	Berechnet
Au........	38·32	38·43

Auch die optische Untersuchung ergab Übereinstimmung mit dem Cincholoiponchlorhydrat aus Cinchonin. Die Drehung ist äusserst gering, wenn überhaupt vorhanden.

Eine 8%-ige Lösung von $d = 1\cdot0158$ zeigte bei $l = 200$ und $t = 20$ eine Ablenkung von $\alpha_D = -2\cdot5'$.

Skraup[1] fand für die Substanz aus Cinchonin bei einer $2\cdot5$%-igen Lösung $\alpha_D = -13'$. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen, und hiemit ist die völlige Übereinstimmung des Cincholoipons aus Chinidin mit dem aus Cinchonin und Chinin ausser Zweifel. Da das Chinidin, das zu diesen Versuchen diente, nach allen Reactionen[2] rein war, überdies die Ausbeute an Cincholoipon eine relativ bedeutende ist, ist es sicher, dass letzteres thatsächlich ein Derivat des Chinidins und nicht aus einer Verunreinigung des Alkaloids entstanden ist. Es kann auch weiter keinem Zweifel unterliegen, dass das Cincholoipon aus jenen Antheilen des Chinidins gebildet wurde, die sich der ersten Oxydation mit Kaliumpermanganat[2] entzogen haben. Warum diesmal die Isolirung um so viel leichter war, als in anderen Fällen, vermögen wir nicht zu erklären.

Cinchonidin.

Schniderschitsch[3] hat vor einiger Zeit gezeigt, dass bei der Oxydation des Cinchonidins, beziehungsweise Cinchotenidins, Cincholoiponsäure entstehe, und dass neben dem Bleisalze dieser Säure auch alkohollösliche Oxydationsproducte auftreten.

Um grössere Mengen derselben zu gewinnen, schritten wir zu einer neuen Oxydation des Cinchonidins, bei welcher 200 *g* der Base ohne vorhergehende Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der von Skraup für das Cinchonin gelieferten Vorschrift[4] direct mit Chromsäure oxydirt wurden.

Die Zerlegung jener Fraction des Syrups, der Cincholoipon, beziehungsweise ein analoges Spaltungsproduct enthalten musste, geschah mit Quecksilberchlorid in derselben Art, wie es Skraup für die Gewinnung des Cincholoipons aus den Oxydationsproducten des Chinins kurz beschrieben hat.

Es gelang nach ebenso Zeit wie Geduld in Anspruch nehmenden Fällungen und Auskochungen der Quecksilbersalze

---

[1] Monatshefte IX, 809.

[2] Ebend. X, 66.

[3] Ebend. X, 51.

[4] Sitzungsber. d. kais. Akad., Abth. II, Jahrg. 1879, Juliheft.

gegen 25 *g* einer Doppelverbindung zu isoliren, die, in warmem Wasser ungemein leicht löslich, in blätterförmigen Krystallen anschiesst und nicht glatt bei 140° unter heftiger Gasentwicklung schmilzt, also die Eigenschaften des rohen Cincholoipondoppelsalzes besitzt. Das Salz in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und bis zum dünnen Syrup eingedampft, gab nach dem Einsäen von Cincholoiponchlorhydrat in wenigen Tagen kleine Kryställchen, die durch Aufstreichen auf Thonplatten von der zähen Mutterlauge getrennt und dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, nicht ganz 1 *g* betrugen; sie waren nach Schmelzpunkt (200°) und anderen Eigenschaften zweifellos Cincholoiponchlorhydrat.

In grösserer Menge erhielten wir dieselbe Substanz aus jenen syrupösen Quecksilberverbindungen, die aus den ersten Fällungen mit festem Quecksilberchlorid beim Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure in Lösung gingen. Diese syrupösen Doppelsalze, die bei wochenlangem Stehen und trotz aller Versuche, Krystallisation anzuregen, völlig amorph blieben, wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, kochend mit Bleicarbonat gesättigt, eingedampft und systematisch mit Alkohol behandelt, wobei nicht unerhebliche Mengen von cincholoiponsaurem Blei als in Alkohol unlöslich ausfielen, während die Hauptmenge in Alkohol gelöst blieb. Letztere ist nach dem Verjagen des Alkohols mit Quecksilberchloridlösung mehrmals ausgefällt und das Filtrat nach dem Eindampfen wiederholt mit Quecksilberchloridlösung aufgenommen worden, so lange in kaltem Wasser schwer lösliche Doppelverbindungen zurückblieben; dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingeengt, krystallisirten nach dem Einsäen reichlich Krystalle von Cincholoiponchlorhydrat aus, deren Menge in unreinem Zustande gegen 4 *g* betrug. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure betrug die Gesammtmenge von ganz reinem Cincholoiponchlorhydrat aus Cinchonidin 2·5 *g*.

0·1775 *g* gaben 0·096 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl..........	16·88	17·10

Das Acetylproduct schmilzt bei 122°, das Golddoppelsalz bei 203—204°.

0·175 g des letzteren gaben 0·0679 Au.

Gefunden	Berechnet
38·30	38·43

Eine $8^0/_0$-ige Lösung zeigte bei $l = 200$, $t = 20$, $d\frac{20}{20} = 1·0144$ eine Ablenkung von $-3·5'$.

Somit geht auch die zweite Hälfte des Cinchonidin, geradeso wie jene von Cinchonin, Chinin und Chinidin, bei der Oxydation in Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ über, und dieses Spaltungsproduct der vier genannten Alkaloide hat unter allen Umständen auch dieselben optischen Eigenschaften.

Nach Beendigung dieser Versuche gelang es auch aus dem Schniderschitsch'schen Präparate, das nach mehrmonatlichem Stehen zu Krystallen erstarrt war, reichliche Mengen von Cincholoiponchlorhydrat zu isoliren. Über dessen Entstehung gilt dasselbe, was wir oben beim Chinidin (S. 214) bemerkt haben.

Cinchonicin und Chinicin.

Nachdem somit festgestellt ist, dass die bekannteren vier Chinaalkaloide neben der Chinolinreihe angehörigen Atomcomplexen einen zweiten mit neun Kohlenstoffatomen abspalten, der chemisch und physikalisch in allen vieren derselbe ist, erschien es von Wichtigkeit, auch die amorphen Umwandlungsproducte der Chinaalkaloide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Es ist wohl nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass das Cinchonidin stark links, das isomere Cinchonin stark rechts drehend ist, beide beim Erhitzen der Bisulfate leicht in das isomere, schwach rechts drehende Cinchonicin übergehen und dass unter analogen Bedingungen das links drehende Chinin ebenso wie das stark rechts drehende Chinidin in das schwach rechts drehende isomere Chinicin sich umlagern. Die chemischen Beziehungen der beiden genannten amorphen Umwandlungsproducte Cinchonicin und Chinicin zu ihren prächtig krystallisirenden Muttersubstanzen ist experimentell bis auf einen Versuch von Skraup,[1] nach welchem das Cinchonicin ebenso Cinchoninsäure

[1] Wiener Akad. Ber. 1879, Juliheft.

liefert wie Cinchonin und Cinchonidin, kaum näher getreten worden. Eine Untersuchung der zwei amorphen umgelagerten Chinabasen hatte noch das besondere Interesse, dass sie die Möglichkeit bot, eine von Pasteur[1] geäusserte Ansicht über die eigenthümlichen optischen Verhältnisse der Chinaalkaloide zu controliren. Pasteur nahm an, den vier oft genannten krystallisirbaren Chinaalkaloiden sei ein und dieselbe schwach rechts drehende Gruppe gemeinsam, die in den links drehenden Alkaloiden mit einer stark links drehenden, in den rechts drehenden mit einer stark rechts drehenden zweiten Gruppe vereinigt sei, welche stark drehenden Gruppen bei der Umlagerung inactiv werden, während die Gruppen von schwächerem Rotationsvermögen ungeändert bleiben, darum die Umlagerungsproducte aus den Chinaalkaloiden von entgegengesetztem Drehungsvermögen optisch identisch sind, z. B. Cinchonin und Cinchonidin in dasselbe schwächer rechts drehende Cinchonicin übergehen. Der Nachweis, dass die Alkaloide gleicher Zusammensetzung thatsächlich ganz dieselben Spaltungsproducte der Chinolinreihe geben, gibt jener Ansicht von vornherein einige Wahrscheinlichkeit.

Wir haben uns mit dem Chinicin beschäftigt, während Herrn Dr. Pum die Untersuchung des Cinchonicins beschäftigt.[2]

Das Chinicin ist durch einstündiges Erhitzen von Chininbisulfat auf 135° dargestellt und das so erhaltene Product ohne weitere Reinigung zur Oxydation verwendet worden. Wir verfuhren ganz so, wie Schniderschitsch mit dem Cinchonidin und der Eine von uns mit dem Chinidin, derart nämlich, dass der Oxydation mit Chromsäure eine solche mit Kaliumpermanganat vorausging. Der Verlauf der weiteren Operationen war genau derselbe, wie bei den anderen Chinabasen. Neben reichlichen

---

[1] Jahresber. f. 1853 474.

[2] Nachdem Jungfleisch (Compt. rend. 105, 1255 u. ff.) festgestellt hat, dass das Cinchonin durch Erhitzen eine grosse Zahl von Umlagerungsproducten zu liefern vermag, könnte die Eigenart des Cinchonicins und auch des Chinicins angezweifelt werden. Wir halten sie jedoch für genügend sichergestellt, da ein so scharfer Beobachter wie Hesse die Umlagerungsproducte mit genau denselben chemischen und optischen Eigenschaften sowohl aus den links- als den rechtsdrehenden Alkaloiden der Chinarinde erhalten hat.

Mengen von Chininsäure konnten wir wiederum ein in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliches amorphes Bleisalz, aus diesem ohne besondere Schwierigkeit eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Cincholoiponsäurechlorhydrats und weiter eine in Alkohol lösliche Fraction isoliren, aus der nach umständlicher, Seite 216 etwas näher beschriebenen Reinigung mit Quecksilberchlorid Cincholoiponchlorhydrat auskrystallisirte.

Es sei bemerkt, dass die Reinigung des Cincholoiponchlorhydrats wesentlich leichter ist, wenn man die syrupösen Lösungen, die Cincholoipon enthalten, von vornherein nicht mit festem Quecksilberchlorid, sondern mit einer kochend gesättigten Lösung desselben ausfällt, wieder eindampft, abermals ausfällt und dies so lange fortsetzt, bis nach weiterem Zusatze keine Fällung mehr eintritt. Die von uns isolirten zwei Substanzen wichen in keiner Weise von den Spaltungsproducten der vier Chinabasen ab. Das Cincholoiponsäurechlorhydrat verflüssigte sich bei 193°, mit Silberoxyd zerlegt gab es die charakteristischen Tafeln der freien Cincholoiponsäure.

0·1557 *g* gaben 0·0995 AgCl.

Gefunden	Berechnet
15·79	15·88

Die 4%-ige Lösung zeigte bei $d\frac{20}{20} = 1\cdot0131$, $l = 200$, $t = 20$ eine Ablenkung von $\alpha_D = +2°51'$, was einem sp. D. von $[\alpha]_D = +35\cdot61°$ entspricht, Zahlen, welchen von jenen, die für dieselbe Substanz aus den krystallisirten Chinabasen ermittelt wurden, so gut wie nicht abweichen.

Das Cincholoiponchlorhydrat verflüssigte sich bei 199—201°.

0·215 *g* Substanz gaben 0·1467 AgCl.

Gefunden	Berechnet
16·94	17·10

Sein Goldsalz schmilzt bei 202—204°, das Acetylproduct bei 122°, beide zeigen die gewöhnlichen Formen.

Die Menge des Chlorhydrates genügte nur zur Bereitung des genügenden Volumens einer 5%-igen Lösung. Diese gab eine Ablenkung von —2′, die gleichfalls fast völlig mit der des Cincholoiponchlorhydrats anderer Herkunft übereinstimmt.

Die Zerfallsproducte des Chinicins sind also chemisch und physikalisch vollständig identisch mit jenen des Chinins und Chinidins.

Wir können dem zufügen, dass Herr Dr. Pum zu ähnlichen Resultaten betreffs des Cinchonicins gelangte, wenigstens ist heute schon sichergestellt, dass aus demselben Cincholoiponsäure, in jeder, auch in optischer Beziehung völlig identisch mit der Verbindung aus Cinchonin, Cinchonidin etc., entsteht. Ob das Cinchonicin auch Cincholoipon abspaltet, ist noch nicht ausser allem Zweifel, da die Behandlung jener Fraction, in welcher es zu suchen ist, Schwierigkeiten verursacht, doch nach den bisherigen Beobachtungen mehr als wahrscheinlich.

Hält man alle in dieser und den vorhergehenden Mittheilungen gemachten Erfahrungen zusammen, so gelangt man zu dem Schlusse, dass nicht nur die vier natürlichen Chinaalkaloide, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch ihre amorphen Umlagerungsproducte Chinicin und Cinchonicin in ihrer Constitution so ähnlich sind, dass die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte keine anderen Differenzen aufdecken konnte, als solche schon aus der empirischen Formel hervorgehen.

Alle sechs Basen enthalten einen und denselben Rest, jenen, der bei der Oxydation als Cincholoipon abgespalten wird und der optisch activ ist. Wenn auch die drehende Kraft des Cincholoipons eine äusserst geringe ist — die directen Ablesungen fallen innerhalb der Fehlergrenze — so ist doch einmal auffallend, dass bei verschiedenen Substanzen und von zwei verschiedenen Beobachtern die Ablenkung immer in demselben Sinne nach links gefunden worden ist, und noch beweisender ist, dass die Cincholoiponsäure, die zweifellos als Spaltungskörper des Cincholoipons in Betracht kommt, ganz deutlich dreht.

Da das freie Cincholoipon bisher optisch nicht untersucht ist und verschiedene Beispiele zeigen, dass Verbindungen activer Substanzen oft im entgegengesetzten Sinne drehen, wie die unver-

bundenen activen Körper, kann man das optische Drehungsvermögen der zwei Spaltungsproducte nicht vergleichen. Selbst aber, wenn das Cincholoipon in freiem Zustande und vielleicht auch in seinen anderen Verbindungen linksdrehend sein sollte, muss es doch eine Atomgruppirung enthalten, die eine Rechtsdrehung anstrebt, da es bei weiterer Oxydation in die rechtsdrehende Cincholoiponsäure übergeht.

Die Pasteur'sche Hypothese ist also experimentell soweit ausser Zweifel gestellt, als sie sich auf die eine, den Chinaalkaloiden gemeinschaftliche Gruppe desselben optischen Drehungsvermögens bezieht.

Damit wird ihr zweiter Theil, welcher in den isomeren Paaren optisch entgegengesetzt wirkende Gruppen annimmt, in hohem Grade auch vom chemischen Standpunkte wahrscheinlich, dadurch aber für die Beurtheilung der Constitution der Alkaloide ein weiterer Anhaltspunkt geboten.

Wenn jene Gruppen, die als Chinolinderivate abspaltbar sind, optisch wirksam sein sollen, müssen sie mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, während sowohl Cinchoninsäure als Chininsäure im Lichte der üblichen Chinolinformel ein solches nicht besitzen, also nach der Le Bel, van-t'-Hoff'schen Theorie optisch inactiv sein müssen.

In optischer Beziehung sind unseres Wissens die genannten zwei Säuren bisher nicht untersucht. Die Chininsäure, von der wir genügende Mengen ganz reiner Substanz besassen, haben wir als thatsächlich inactiv gefunden, so bei Anwendung einer mehr als 15%-igen Lösung des Natriumsalzes in Wasser und einer etwa 8%-igen Lösung in wässerig alkoholischer Salzsäure Damit erscheinen alle Vermuthungen, die auf Grund der Chinolinformel mit Parabindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff anzustellen wären, wohl überflüssig.

Der Widerspruch zwischen der Voraussetzung, dass die „Chinolinhälfte" der Alkaloide optisch wirksam ist, und der Thatsache, dass die abgespaltenen Chinolinderivate es aber nicht sind, ist durch die Annahme lösbar, das Carboxylkohlenstoffatom der Chininsäure und Cinchoninsäure vermittele die Verknüpfung beider Alkaloidhälften, es sei im unverletzten Molekül asymmetrisch und verliere die Asymmetrie bei der Spaltung.

Diese Asymmetrie kann selbstverständlich in der verschiedenartigsten Art begründet sein, immerhin sind bedingsweise Vermuthungen über deren Ursachen zulässig.

Einmal wird die structurmässige Verknüpfung bei diesem asymmetrischen Kohlenstoffatome eine ziemlich bewegliche, jedenfalls eine beweglichere sein müssen, als bei jenem oder jenen im Cincholoiponreste, denn bei Temperaturerhöhung tritt bei ersterem stereochemische Umlagerung ein, bei letzteren nicht.

Das andere Mal kann man einige Arten der Bindung für das verknüpfende Kohlenstoffatom ausschliessen, so $—CH_2—$ oder $—CO—$; ferner ist sicher, dass, wenn es nicht mit einem Hydroxyl oder einer analogen Atomgruppe in Verbindung steht, es mindestens mit drei Valenzen an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden, der Cincholoipon liefernde Rest, die sogenannte zweite Hälfte, mit ihm also mindestens zweifach verknüpft sein muss. Selbstverständlich kann eine solche dreifache Bindung noch immer in Betracht kommen, wenn das asymmetrische Kohlenstoffatom ein Hydroxyl bindet. Wir erwähnen diesen Punkt hauptsächlich desshalb, weil uns vorkommt, dass diese Constitutionsverhältnisse bei richtiger Erkenntniss in befriedigender Weise erklären werden, warum Königs und der Eine von uns bisher zu so verschiedenen Ansichten über die „zweite Hälfte“ der Chinabasen gelangt sind.

Die Beziehungen der wichtigeren Chinaalkaloide untereinander lassen sich mit wenigen Worten dahin zusammenfassen, dass Chinin, Chinidin und Chinicin aller Wahrscheinlichkeit nach structuridentisch, und stereochemisch isomer sind, ebenso Cinchonidin, Cinchonin und Cinchonicin. Die ersten Glieder der zwei Gruppen sind den Linksweinsäuren analog, die folgenden den Rechtsweinsäuren, die letzten der optisch nichtactiven Weinsäure vergleichbar, vermuthlich der sogenannt inactiven. Die Analogie ist nur annähernd, denn die optische Activität verschwindet bei den Chinaalkaloiden durch die Umlagerung nicht vollständig.

Die Chinaalkaloide enthalten mindestens zwei, aller Wahrscheinlichkeit nach mehr asymmetrische Kohlenstoffatome, für letzteres sprechen unter Anderem die neuen vier Umlagerungs-

producte des Cinchonins, die Jungfleisch und Léger (Compt. rend. 105, 1257 u. ff.) erhalten haben. Diese complicirten Verhältnisse geben auch dafür Erklärung, dass, wie Hesse gefunden hat, das Drehungsvermögen vom Chinicin und Cinchonicin vom arithmethischen Mittel der Constanten, vom Chinin und Chinidin und vom Cinchonidin und Cinchonin, so erheblich abweicht.

Die Untersuchung der Chinaalkaloide wird fortgesetzt.

Die Halogenquecksilbersäuren

von

G. Neumann.

Aus dem chem. Institute der k. k. Universität Graz.

Die Halogenwasserstoffsäuren von Metallen bilden infolge der bedeutenden Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Verbindungen selbst und wegen der Missstände, welche bei der Analyse dieser Stoffe auftreten, ein noch wenig erforschtes Gebiet der anorganischen Chemie. Die hierher gehörigen Säuren sind: 1. Mit sicher festgestellter Zusammensetzung: das Wasserstoffgoldchlorid,[1] die Wasserstoffplatinhalogene,[2 3 4] das Wasserstoffzinnchlorid und -bromid,[5] das Wasserstoffiridiumsesquibromid.[6] 2. Mit zweifelhafter Zusammensetzung: die Wasserstoffquecksilberhalogene.[7 8 9 10] 3. Mit unbestimmter Zusammensetzung: das Wasserstoffbleijodid,[11] das Wasserstoffkupferbromür[12] und -chlorür,[13] das Wasserstoffsilberbromid,[14] das Wasserstoffgoldjodid[15] und das Wasserstoffplatinchlorür.[16] Von

---

[1] Weber, Pogg. S. 131, 445; Jahrb. 1867, 314.
[2] Weber, Jahrb. 1867, 319.
[3] Topsöe, Jahrb. 1868, 125.
[4] Topsöe, Jahrb. 1870, 388.
[5] Seubert, Ber. d. d. ch. Ges. 20, 793 und 794.
[6] Birnbaum, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1300.
[7] Dawy, Kraut-Gmelin, 1875, III, 797.
[8] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 781.
[9] Boullay, A. chim. phys. 34, 340 u. f.
[10] Gmelin, Kraut-Gmelin, 1875, III, 777.
[11] Guyot, Kraut-Gmelin, 1875, III, 244.
[12] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 638.
[13] Proust, Kraut-Gmelin, 1875, III, 641.
[14] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 937.
[15] Johnston, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1016.
[16] Berzelius, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1083.

diesen Säuren habe ich die mit nicht sicher bestimmter Zusammensetzung, nämlich die Halogenquecksilbersäuren, einem eingehenden Studium unterworfen und ihre Constitution nach Möglichkeit festgestellt.

Man erhält die krystallisirten Halogenquecksilbersäuren verhältnissmässig schnell, wenn man Halogenwasserstoffsäuren mit den entsprechenden Quecksilberhalogenen bei Zimmertemperatur sättigt und diese Lösungen im Exsiccator über Schwefelsäure und gebranntem Kalk der Winterkälte aussetzt. Die gesättigten Lösungen werden am raschesten durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Quecksilberhalogen mit Halogenwasserstoffsäure, Erkaltenlassen und Filtriren durch Asbest hergestellt.[1] Die geeignetste Temperatur scheint mir 0° bis —4° zu sein, wenigstens gaben die unter diesen Bedingungen erhaltenen Substanzen Analysen, die gut unter einander stimmen, und zwar auf die Formel HgX_2, HX, wobei X das Halogen bedeutet. Nur einmal, als die Kälte mehr denn —12° betrug, entstanden Krystalle der Chlor- beziehlich Bromverbindung, deren Untersuchung auf die Formel HgX_2, 2HX hinwies, trotzdem Krystallform und sonstiges Verhalten keinerlei Unterschied zeigte.

Die Analysen dieser Säuren boten ganz besondere Schwierigkeiten dar. Der grösste Missstand liegt in der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen in der Wärme und durch Feuchtigkeit, Handwärme oder kurzes Daraufhauchen genügen zur Zersetzung. Infolge hiervon musste von Wägungen der zu analysirenden Substanzen Abstand genommen, und nur das Verhältniss vom Quecksilber zum Halogen festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden die Säuren im Winter im Freien erst auf Thonplatten, dann auf Papier schnell abgepresst und darauf in Wasser geworfen. Das hierzu dienende Papier und die Thonplatten waren vorher in einem Exsiccator im Freien trocken und kalt gehalten worden. Die Thonplatten wurden nur am Rand angefasst und vom Filtrirpapier immer ein dicker Bausch benutzt, um die

[1] Der Asbest wurde möglichst feinfaserig gewählt und vor dem Gebrauch mit Wasser und der betreffenden Halogenwasserstoffsäure, welche filtrirt werden sollte, ausgekocht.

Handwärme möglichst abzuhalten; ferner musste jegliches Athmen auf die Verbindung vermieden werden.

Die in Wasser geworfenen Verbindungen schieden Quecksilberhalogen aus, von diesen Halogenen löste sich das Quecksilberchlorid nach und nach auf, während Quecksilberbromid und -jodid zum grössten Theil präcipitirt blieben. Die über beiden stehende Lösung (sowie die Quecksilberchloridlösung) wurde in Masskolben gegossen, der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen, die Waschwässer mit der ersten Flüssigkeit vereinigt, und die Masskolben bis zur Marke angefüllt. In einem Theil dieser Lösungen wurde das Quecksilber elektrolytisch, in einem anderen Theil das Halogen als Silberverbindung bestimmt. Das nicht gelöste Quecksilberbromid, resp. -jodid wurde mit rother rauchender Salpetersäure zersetzt, und das Quecksilber gleichfalls elektrolytisch ausgeschieden; aus diesem ergab sich die Menge des nicht gelösten Quecksilberhalogens.

Da die Verbindungen nur theilweise schmelzen und selbst nach längerem Liegen an der Luft noch Feuchtigkeit nachweisen lassen, die Quecksilberhalogene aber ohne Wasser krystallisiren, nehme ich an, dass diese Säuren Krystallwasser enthalten. Wahrscheinlich dient dieses Krystallwasser beim Erhitzen für einen Theil des vorhandenen Quecksilberhalogens der Verbindung als Lösungsmittel, wodurch sich das theilweise Schmelzen erklärt. Diese Vermuthung wird noch dadurch unterstützt, dass sich die Verbindungen nicht aus trockenem Halogenwasserstoff und Quecksilberhalogen bilden lassen; so nahmen $8 \cdot 7412 g$ höchst fein gepulvertes Quecksilberchlorid bei $1^{1}/_{2}$ stündigem Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nur um $0 \cdot 0021 g$ zu. Die Krystallwasserbestimmungen in den Säuren führten zu keinem Resultat, sie scheiterten hauptsächlich an dem Umstande, dass die Quecksilberhalogene schon bei Verdampfungstemperatur des Wassers ziemlich leicht sublimiren, was bewirkt, dass beim Vertreiben des Krystallwassers und des in der Halogenquecksilbersäure befindlichen Halogenwasserstoffs im Luftstrom stets Halogenquecksilber mitgerissen wird.[1]

[1] Rose (Handbuch der analytischen Chemie von Rose-Finkner, 1867 Bd. I, 323, Anmerk.) bemerkt, dass Quecksilberchlorid mit Wasserdämpfen



Chloroquecksilbersäure.

Die über diese Säure angestellten Beobachtungen stammen von J. Davy; ich habe dieselben durch meine Experimente bestätigt gefunden. Die Verbindung bildet lange, durchsichtige, farblose Nadeln, welche in der Wärme oder durch Feuchtigkeit sich zersetzen, indem sie Chlorwasserstoffsäure abgeben und trübe werden. Ihre Zusammensetzung ist den Analysen gemäss $HgCl_2$, HCl.

Analysen: I. 200 *cm*³ der mit Wasser zersetzten Verbindungen lieferten bei der Elektrolyse 0·3898 *g* Quecksilber, andere 200 *cm*³ derselben Lösung gaben 0·7580 *g* Silberchlorid, welchem 0·1874 *g* Chlor entsprechen, also ist das Atom-Verhältniss von Hg:Cl = 1:2·87.

II. 200 *cm*³ zersetzte Säure einer zweiten Darstellung schied 0·1061 *g* Quecksilber aus und die gleiche Menge Lösung erzeugte 0·2086 *g* Silberchlorid, mithin waren in der Substanz 0·0516 *g* Chlor und das Verhältniss von Hg: Cl = 1:2·74.

In derselben Art wurde in 3 anderen besonders dargestellten Antheilen das Atomenverhältniss mit 1 : 2·79, bezw. 2·71, bezw. 2·77 gefunden. Die bei — 12° erhaltene Substanz zeigte das Verhältniss 1 Hg : 4·12 Cl.

Bromoquecksilbersäure.

Löwig, welcher sich mit der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Quecksilberbromid beschäftigte, will zwei verschiedene Säuren beobachtet haben, nämlich eine Verbindung $HgBr_2$, HBr und eine andere Säure $HgBr_2$, 2 HBr, die erstere soll nur in der Wärme bestehen, die letztere in der Kälte.

Ich habe bei Temperaturen über 4° bloss die Verbindung $HgBr_2$, HBr erhalten, die der Chloroquecksilbersäure in Bezug

mitgerissen wird. Beim einfachen Eindampfen einer Lösung ist nach meinen Beobachtungen der Verlust an Quecksilber nicht wesentlich, wohl aber bei längerem Erhitzen bedeutend. Ich habe 200 *cm*³ einer Quecksilberchloridlösung direct und nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade, während das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wurde, elektrolysirt und im ersten Falle 0·5413 *g* Quecksilber, im anderen nur 0·3680 *g*, d. h. circa zwei Drittel der ursprünglichen Substanz gefunden.

auf Aussehen und Verhalten gegen Wärme und Feuchtigkeit vollständig gleicht.

Analyse: Die Bromverbindung in Wasser geworfen, schied weisses Quecksilberbromid ab. In der Lösung, welche auf 500 cm^3 aufgefüllt war, wurde in je 200 cm^3 0·0626 *g* Quecksilber und 0·0967 *g* Brom gefunden, also in den 500 cm^3 waren 0·1565 *g* Hg und 0·2418 *g* Br. Der Rückstand wurde mit rother rauchender Salpetersäure gelöst und auf 500 cm^3 aufgefüllt; in 200 cm^3 schieden sich 0·0748 *g* Quecksilber aus. Es waren also in den 500 cm^3 0·1870 *g* Hg, welchen 0·1493 *g* Br entsprechen. Die Verbindung enthielt somit auf 0·3435 *g* Hg 0·3911 *g* Br, das heisst Hg:Br = 1:2·85. Andere Bereitungen in derselben Art analysirt ergaben das Atomverhältniss 1 : 3·10 beziehlich 2·74. Die bei —12° entstandene Verbindung lieferte das Verhältniss 1 : 3·81.

Jodoquecksilbersäure.

Die Jodoquecksilbersäure soll nach Boullay mit drei verschiedenen Zusammensetzungen auftreten, nämlich als 2HJ, HgJ_2, HJ, HgJ_2 und als 3HJ, 2HgJ_2; die erstere Verbindung existire in kalter, die zweite nur in warmer Lösung und die dritte krystallisirt. Die Art, wie Boullay auf mathematischem Wege zur dritten Formel kommt, ist mir nicht ganz verständlich. Ich habe die Existenz einer krystallisirten Verbindung HgJ_2, HJ constatirt, was auch einer von Gmelin ausgesprochenen Vermuthung vollständig gemäss ist. Die Verbindung besteht aus gelben Nadeln, welche sich leicht zersetzen und dann roth werden.

Analysen: I. Die mit Wasser zersetzte Verbindung schied rothes Quecksilberjodid aus, welches durch Dekantiren von der Flüssigkeit und Waschen mit Wasser getrennt wurde. Von der auf einen Liter aufgefüllten Flüssigkeit lieferten 200 cm^3 0·0493 *g* Hg und 0·3837 *g* AgJ, diesem entsprechen 0·2073 *g* J. Das Quecksilberjodid wurde mit rother rauchender Salpetersäure zersetzt und in einem Fünftel der Lösung 0·1515 Hg gefunden; diesem entsprechen 0·1875 *g* J, also insgesammt kommen auf 0·2008 *g* Hg, 0·3949 *g* J, entsprechend dem Atomverhältniss Hg:J = 1:3·14.

II. In einem anderen Falle wurde die Verbindung mit Natronlauge zersetzt, durch Hinzufügen von Silbernitrat und Salpetersäure 0·1817 *g* AgJ (entsprechend 0·0986 *g* J) ausgeschieden, dann das überschüssige Silber als Chlorid gefällt und im Filtrat das Quecksilber als Sulfid bestimmt. (Gefunden 0·0614 *g* HgS entsprechend 0·0529 *g* Hg.) Das Verhältniss ist also Hg:J = 1:2·93 At.

Eine dritte Bestimmung gab das Verhältniss 1 : 2·90.

Den beschriebenen drei Säuren der allgemeinen Formel HgX_3H entsprechen eine Reihe von bekannten Salzen, so das Kaliumquecksilberchlorid [1] KCl, $HgCl_2$ + aq, das Rubidiumquecksilberchlorid RbCl, $HgCl_2$, das Natriumquecksilberchlorid 2(NaCl, $HgCl_2$) + 3aq, das Ammoniumquecksilberchlorid AmCl, $HgCl_2$, das Calciumquecksilberchlorid $CaCl_2$, $2HgCl_2$ + 6aq, das Strontiumquecksilberchlorid $SrCl_2$, $2HgCl_2$ + 2aq, das Bariumquecksilberchlorid $BaCl_2$, $2\,HgCl_2$ + 2 aq, ferner das Kaliumquecksilberbromid KBr, $HgBr_2$, das Strontiumquecksilberbromid $SrBr_2$, $2\,HgBr_2$, das Magnesiumquecksilberbromid $MgBr_2$, $2HgBr_2$ und das Kaliumquecksilberjodid KJ, HgJ_2, dann das Ammoniumquecksilberjodid 2(AmJ, HgJ_2) + 3 aq.

[1] Vergl. Graham-Otto, Anorg. Chemie, Bd. II, 3, 1079 u. f.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft IX—X (November-December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a, der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Zepharovich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Vicinalflächen an Adularzwillingen nach dem Baveno-Gesetze."

Das c. M. Herr Prof. Dr. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida ausgeführte Arbeit: „Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll."

Das c. M. Herr Prof. Richard Maly in Prag übersendet eine Arbeit von Herrn Friedrich Emich, suppl. Professor an der k. k. techn. Hochschule in Graz: „Über die Amide der Kohlensäure" (II. Mittheilung).

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Theorie der Congruenzen."
2. „Zur Theorie der Kettenbrüche."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit:

„Zur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle," von K. Hazura und A. Grüssner.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet folgende II. Mittheilung über die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchungen: „Über Knochentransplantation."

Ferner übersendet Herr Prof. Adamkiewicz eine Abhandlung: „Über die Nervenkörperchen im physiologischen und im pathologischen Zustande."

Herr Prof. Dr. M. v. Nencki in Bern übersendet folgende Mittheilung: „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit."

Ferner übersendet Herr Prof. v. Nencki folgende in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch anaëobe Spaltpilze: 1. „Die aromatischen Spaltungsproducte," von M. v. Nencki; 2. „Zur Kenntniss der bei der Eiweissgährung auftretenden Gase," von M. v. Nencki und N. Sieber — und eine Arbeit: „Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers," von M. von Nencki und N. Sieber.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup an der k. k. Universität in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten."

2. „Über die Constitution des Traubenzuckers."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz." (I. Theil), von Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent für Chemie an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. „Untersuchungen in der musikalischen Psychologie und Akustik," von K. Stecker, Lector für Musiktheorie an der k. k. böhmischen Universität und Professor an der Orgelschule in Prag.
3. „Über Kantengerölle in Böhmen," von Prof. Č. Zahálka in Raudnitz.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer überreicht den in Verbindung mit Herrn Julius Edl. v. Bergenstamm verfassten IV. Abschnitt der Zweiflügler des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums in Wien, enthaltend: „Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria schizometopa.* Pars I. Synopsis der Gattungen."

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak bespricht eine Arbeit des Herrn Prof. F. Becke in Czernowitz: Über die

Krystallform des Traubenzuckers und optisch activer Substanzen im Allgemeinen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Fritz Blau ausgeführte Arbeiten:

1. „Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren."
2. „Notiz zur Darstellung von Mono- und Dibrompyridin."
3. „Über die trockene Destillation pyridincarbonsaurer Salze. I. Destillation des picolinsauren Kupfers."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Herrn C. Reichl, Professor an der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk in Wien, ihm übergebene Notiz, betitelt: „Eine neue Reaction auf Eiweisskörper."

Herr Anton Handlirsch überreicht den IV. Theil seiner in dem k. k. Naturhistorischen Hofmuseum im Wien ausgeführten Arbeit: „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen."

Herr Hugo Zukal in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen aus dem Gebiete der Ascomyceten."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Escary, J., Mémoire sur le Problème des Trois Corps. Constantine, 1889; 4° (Autogr.).

Johnston, R. M., Systematic Account of the Geology of Tasmania. Published by the Authority of the Government. Hobart Town, 1888; 4°.

Royal College of Physicians of Edinburgh, Reports from the Laboratory of the Royal College of Physicians of Edinburgh. Edited by J. Batty Tuke and G. Sims Woodhead. Vol. I. Edinburgh and London, 1889; 8°.

Beiträge zur Chemie des Zinns.

I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure

von

L. Storch.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, dass eine Zinnchloridlösung nach Zusatz von Ammoniumoxalat bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag liefert, der in seinem Aussehen völlig verschieden von dem bei Abwesenheit des Oxalat gefällten Zinnsulfid war. Das im ersten Falle erhaltene Sulfid hatte eine braunrothe Farbe von der Nuance des Eisenhydroxyds, war sehr voluminös, liess sich aber, wenn die Flüssigkeit nach der Fällung erwärmt worden war, gut filtriren und mit reinem Wasser waschen. Operirt man mit Schwefelwasserstoffwasser, so kann man leicht wahrnehmen, dass die Abscheidung dieses Niederschlages nicht sofort erfolgt, sondern dass dem Auftreten desselben das einer intensiv gelben bis gelbrothen klaren Lösung vorangeht, aus der sich erst nach und nach jener Niederschlag abtrennt.

Dieselbe Erscheinung tritt auch auf, wenn an Stelle des Ammoniumoxalats das Kaliumsalz der Oxalsäure benützt wird.

Enthält die Zinnchloridlösung eine grössere Menge Salzsäure oder wurde Chlorammonium vor der Fällung zugesetzt, so treten diese Erscheinungen nicht auf, sondern die Fällung des gewöhnlichen gelben Zinnsulfids.

Auch bernsteinsaures, weinsaures oder essigsaures Ammoniak beeinflusst die Fällung nicht in diesem Sinne; bei Verwendung

von citronensaurem Ammoniak tritt die Gelbfärbung der Lösung nur höchst vorübergehend auf, worauf dann ein gelber Niederschlag entsteht.

Was den erwähnten rothbraunen Niederschlag anbelangt, so konnte er entweder eine bisher noch nicht beobachtete Modification des gewöhnlichen Zinnsulfids, oder Metazinnsulfid, Zinnsesquisulfid, Sulfozinnsäure oder auch eine chlor- oder oxalsäurehaltige Verbindung des Zinnsulfids sein.

Er löst sich leicht in schwach erwärmter, concentrirter Salzsäure; die so erhaltene Lösung wird durch einen Überschuss von concentrirter Salzsäure, Natronlauge, Weinsäure und Ammoniak nicht getrübt, durch Zinnchlorür nicht gefärbt, während die Lösung des Metazinnsulfid, wie ich durch Parallelversuche feststellte, gefällt, respective gelb gefärbt wird.

Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat lösen den Niederschlag zu einer klaren Flüssigkeit, während Metazinnsulfid trübe Lösungen gibt und Zinnsesquisulfid braunschwarzes Zinnsulfür zurücklässt.

Ferner war der Niederschlag chlor- und oxalsäurefrei, was sich bei der Behandlung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat und der Schwefelammoniumlösung mit Calciumchlorid ergab.

Es lag somit weder Metazinnsulfid, noch Zinnsesquisulfid, noch eine Chlor oder Oxalsäure enthaltende Verbindung vor.

Auch überzeugte ich mich, dass Orthozinnchloridlösungen, wie ich solche immer, und zwar nach erfolgter Prüfung mit Zinnchlorür, dem weitaus empfindlichsten Mittel zur Auffindung von Metazinnchlorid, anwandte, durch den Zusatz von Oxalaten keinerlei Umwandlungen in Metazinnchlorid erfahren.

Nachdem ich die Beobachtung gemacht hatte, dass das Entstehen dieses braunen Niederschlages an das vorherige Auftreten der weniger oder mehr tief nuancirten Gelbfärbung der Flüssigkeit gebunden ist, so versuchte ich zuerst die Bedingungen für das vorherige Auftreten dieser zu ermitteln und den unter den günstigsten Verhältnissen erzeugten Niederschlag der Analyse zuzuführen.

Vorerst wurde unter Zuhilfenahme von Zinnchloridlösungen und Kaliumoxalatlösungen von bestimmtem Gehalte constatirt,

dass die Menge der letzteren nicht so gross genommen werden muss, um einen totalen Umsatz von Zinnchlorid und Kaliumoxalat zu erreichen, sondern dass schon die Hälfte der theoretischen Menge des Oxalat hinreicht, um das Auftreten einer kurze Zeit währenden Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bewirken. Dies veranlasst zu der Annahme, dass nicht der Umsatz des Zinnchlorids zu einem Salz einer schwächeren Säure, sondern das Vorhandensein der Oxalsäure die Ursache dieses Phänomens sei, was sich auch, wie schon oben erwähnt, gezeigt hat.

Die verwendete Zinnchloridlösung hatte eine Concentration von 10·8% $SnCl_4+5aq$; die Oxalsäurelösung enthielt 5% krystallisirte Säure. Die Flüssigkeitsmenge betrug stets 30 *cm*³; in diese wurde Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet.

Bei einem Verhältniss von 2 *cm*³ Zinnchloridlösung : 3 *cm*³ Oxalsäurelösung : 25 *cm*³ Wasser war die Färbung der Flüssigkeit eine intensiv gelbe. Die Farbe des daraus nach 1—2 Minuten ausfallenden Niederschlages dunkelbraun. Bei 1 *cm*³ Oxalsäurelösung trat auch Gelbfärbung auf, der Niederschlag war jedoch viel heller. Eine Erhöhung der Oxalsäuremenge bewirkte die Verzögerung des Eintritts der Gelbfärbung und Fällung. Bei 5 *cm*³ Zinnlösung und 30 *cm*³ Oxalsäurelösung begann die Gelbfärbung nach fünf Minuten wahrnehmbar zu werden, nach zehn Minuten war sie in eine intensiv rothbraune übergegangen. Bei einem Verhältniss der Lösung von 1 : 30 trat selbst nach 16 Stunden keinerlei Färbung ein.

Das angegebene Verhältniss 2 : 3 : 25 entspricht dem von 1 Mol. Zinnchlorid und 2 Mol. Oxalsäure, letztere in 0·5%iger Lösung.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Lösung von 115 *g* krystallisirtem Zinnchlorid ($SnCl_4+5aq$) im Liter und eine Oxalsäurelösung von 10%.

Je 50 *cm*³ dieser Lösungen wurden auf 1 *l* gebracht und Schwefelwasserstoff im raschen Strome durchgeleitet. Nach fünf Minuten war die Flüssigkeit intensiv dunkelgelb gefärbt, nach einer weiteren Minute trat schon Trübung ein. Zur rascheren Abscheidung des Niederschlags wurde die Flüssigkeit erwärmt und dann filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und

noch im feuchten Zustande mit Bromwasser und etwas Salzsäure bei gelinder Temperatur oxydirt. Nachdem dies geschehen, wurde der Überschuss des Broms durch Zusatz von Ammoniak zerstört, und endlich aus der wieder angesäuerten Lösung das Zinn als Sulfid gefällt. Im Filtrate von diesem wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden 0·5094 *g* SnO_2 und 1·6017 *g* $BaSO_4$, woraus sich das Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot 5094}{150\cdot 72} : \frac{1\cdot 6017}{232\cdot 68} = 1 : 2\cdot 036$$

ergibt, erhalten. Somit hatte der Niederschlag 1·8% Schwefel mehr als das Sulfid.

Die Analyse des braunen Niederschlages von einer zweiten Darstellung, bei der jedoch die Fällung in der Kälte erfolgte und auch das Auswaschen mit kaltem Wasser vorgenommen wurde, lieferte folgende Zahlen: 0·5489 SnO_2 und 1·7348 $BaSO_4$, somit das Atomverhältniss:

$$Sn : S = \frac{0\cdot 5489}{150\cdot 72} : \frac{1\cdot 7348}{232\cdot 68} = 1 : 2\cdot 047.$$

Es hat somit im ersten Falle, als die Fällung durch Erhitzen und das Waschen mit heissem Wasser vorgenommen worden war, ein kleiner Verlust an im Niederschlage enthaltenem Schwefelwasserstoff stattgefunden. Die geringe Differenz gegenüber der normalen Zusammensetzung des Zinnsulfids liess es mir wünschenswerth erscheinen, den Vergleich dieser Niederschläge mit einem in gewöhnlicher Weise unter den gleichen Verhältnissen gefällten eigelben Zinnsulfid auszuführen, da es nicht ausgeschlossen war, dass ein solches in Folge des mitgerissenen Zinnchlorids, Zinnoxyds oder eventuell Oxychlorids, ein weit niedrigeres Atomverhältniss geben könnte als 1 : 2.

Barfoed bespricht in seiner Arbeit „Über die isomeren Zinnsäuren"[1] auch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs diesen Körpern gegenüber. Das eigelbe Zinnsulfid, das aus sehr säurearmen Lösungen rothgelb oder orangengelb gefällt wird, wird

[1] J. pr. Ch. **101**, 369.

nach dem Trocknen dunkler, fast schwarzbraun, und lässt sich zu einem hellbraunen Pulver zerreiben. Beim Trocknen riecht es fortwährend nach Schwefelwasserstoff und enthält auf 59 Theile Zinn 25·1—30·9 Theile Schwefel, also 1·57—1·93 Atome. Der Niederschlag enthält daher, ebenso wie das von Barfoed beschriebene Metasulfid, Zinnsäure, war aber chlorfrei.

Ein unter den gleichen Verhältnissen, wie oben, aber ohne Anwendung von Oxalsäure, gefälltes, eigelbes Zinnsulfid ergab: 0·5524 SnO_2 und 1·6970 $BaSO_4$.

Es stehen somit Zinn und Schwefel in diesem Niederschlage im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot5524}{150\cdot72} : \frac{1\cdot6970}{232\cdot68} = 1 : 1\cdot990;$$

die Annäherung an das Verhältniss 1 : 2 ist hier eine bedeutend weiter gehende als in Barfoed's Versuchen.

Um auch noch die Frage zu entscheiden, ob ein besonderes Hydrat des Zinnsulfids vorliegt oder nicht, wurde das in obiger Weise gefällte Zinnsulfid völlig absitzen gelassen, und der in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff durch Auskochen (*a*), in einer andern Partie durch Einleiten von Kohlensäure, bei gewöhnlicher Temperatur entfernt (*b*), der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, und endlich auf Uhrgläser gestrichen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der sehr voluminöse Niederschlag trocknete zu einem dünnen, schwarzbraunen, rissigen Häutchen zusammen, das, wo es am Glas anlag, lebhaften Glanz besass. In dünnen Schichten war es rothbraun durchscheinend; das durch Zerreiben erhaltene Pulver hauchte Schwefelwasserstoff aus.

0·4444 *g* des nach *a* bereiteten Niederschlages gaben

0·3500 *g* SnO_2 oder 62·08% Sn,

0·8063 *g* des nach *b* erhaltenen

0·6362 *g* SnO_2 oder 62·19% Sn.

SnS_2 verlangt 65·00% Sn; $SnS_2 + {}^1/_2 H_2O$ 61·96% Sn.

Mit Vernachlässigung des oben gefundenen Schwefelüberschusses würde demnach dem getrockneten Niederschlage sehr

nahe die Zusammensetzung zukommen, die durch die Formel $SnS_2 + {}^1/_2 H_2O$ ausgedrückt wird.

Ausser den oben angeführten qualitativen Reactionen sprechen auch die zuletzt angeführten Analysen gegen das Vorhandensein von Metazinnsulfid. Drechsel,[1] der diesen Körper als einen gelbbraunen Niederschlag beschreibt, fand die Zusammensetzung des lufttrockenen Sulfids entsprechend der Formel $SnS_2 + 2H_2O$ und nach dem Trocknen bei 140° entsprechend $SnS_2 + H_2O$. Das Metazinnsulfid Drechsel's hatte daher selbst nach dem Trocknen bei erhöhter Temperatur noch einen höheren Wassergehalt als der von mir erhaltene Niederschlag nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum.

Ferner musste Drechsel zur Erzielung eines chlor-, beziehungsweise oxydfreien Sulfids die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Tage währen lassen, während bei der Herstellung der obigen Niederschläge Schwefelwasserstoff nie länger als $^3/_4$ Stunden eingeleitet worden war.

Aber auch Sulfozinnsäure, der nach Kühn die Zusammensetzung SnS_3H_2 zukommt, oder Zinnsesquisulfid Sn_2S_3 konnte die Verbindung nicht sein.

Es lag somit, wie die obigen Erörterungen wohl ohne Zweifel ergeben, ein Orthozinnsulfid vor, das noch einen geringen Rückhalt an Schwefelwasserstoff besass, den es auch noch nach dem Trocknen besass, wenngleich beim Zerreiben des getrockneten Niederschlags ein weiteres Aushauchen von Schwefelwasserstoff erfolgte. Da nun dieses Sulfid aus der intensiv gefärbten, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, oxalsäurehältigen Zinnchloridlösung ausfiel, so hatte diese ein erhöhteres Interesse, da sie möglicherweise Orthosulfozinnsäure enthalten konnte, die unter Wasser, oder richtiger durch dieses eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfahren, und in ihr Anhydrid SnS_2 übergegangen, das dem Dissociationsgrade, der von der Flüssigkeitsmenge und Temperatur abhängig sein wird, entsprechend, einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, respective unzersetzter Sulfozinnsäure enthält.

---

[1] J. pr. Ch. (2). 8, 472.

Ich suchte daher die Bedingungen zu ermitteln, die zur Herstellung einer beständigen Lösung dieser vermeintlichen Sulfozinnsäure führen.

Es war von vornherein abzusehen, dass dabei sowohl auf das gegenseitige Verhältniss der Ingredientien, Zinnchlorid, Oxalsäure und Schwefelwasserstoff, als auch auf deren Verhältniss zum Lösungsmittel Rücksicht zu nehmen sein wird. Die Zinnchloridlösung war wieder eine immer frisch bereitete, möglichst säurefreie Lösung von krystallisirtem Zinnchlorid; Schwefelwasserstoff wurde, um die Menge desselben zu kennen, als nach jedem Entnehmen auf seinen Gehalt geprüftes Schwefelwasserstoffwasser angewendet. Die erstere Lösung enthielt 20·5% $SnCl_4$+5aq, die Oxalsäurelösung war 10%ig, das Schwefelwasserstoffwasser enthielt zwischen 1·75 und 1·92 *mg* Schwefelwasserstoff im Cubikcentimeter.

In den folgenden zwei Tabellen sind die Versuchsergebnisse niedergelegt; das Zeichen + in der letzten Columne bedeutet, dass beim Zusammenbringen der Agentien entweder sofort oder innerhalb einiger Minuten eine Gelbfärbung auftrat, die sich nach höchstens 15 Minuten zu einer tief braungelben steigerte, nach weiteren 15 Minuten bis zwei Stunden war ein Niederschlag abgeschieden. Das Zeichen — zeigt an, dass selbst eine Gelbfärbung nicht eingetreten ist; ± bedeutet, dass wohl eine geringe Färbung ohne Steigerung der Nuance eintrat, die jedoch bald einer gelben Trübung, respective sehr geringen Fällung Platz machte.

In Tabelle I ist für die Berechnung des Schwefelwasserstoffs das Mittel aus der Bestimmung des Gehaltes seiner Lösung zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihe gewählt worden; bei den Versuchen II erfolgte die Gehaltsbestimmung nach jedem Versuche.

Tabelle I.

Nr.	I. Zinnchlorid *g*	II. Oxalsäure *g*	III. H_2S *g*	IV. Flüssigkeitsmenge *cm*³	III. theor. M.	$\frac{I}{IV}$	$\frac{II}{IV}$	$\frac{III}{IV}$	
						Percent			
1	2·03	1·0	0·410	270	1·04	0·75	0·37	0·15	±
2	2·03	1·5	0·410	275	1·04	0·74	0·55	0·15	±
3	2·03	2·5	0·410	285	1·04	0·71	0·88	0·15	±

Nr.	I. Zinnchlorid g	II. Oxalsäure g	III. H_2S g	IV. Flüssigkeitsmenge cm^3	III. theor. M.	$\frac{I}{IV}$	$\frac{II}{IV}$	$\frac{III}{IV}$	
						Percent			
4	2·03	5·0	0·410	310	1·04	0·65	1·61	0·13	+
5	2·08	6·0	0·410	320	1·04	0·63	1·87	0·13	+
6	2·03	6·0	0·753	520	1·91	0·39	1·15	0·14	+
7	2·08	6·0	0·410	520	1·04	0·39	1·15	0·08	—
8	2·03	6·0	0·753	720	1·91	0·28	0·83	0·11	—
9	2·03	6·0	0·502	520	1·28	0·39	1·15	0·10	—
10	2·08	7·5	0·410	335	1·04	0·61	2·24	0·13	±
11	2·08	10·0	0·410	360	1·04	0·56	2·77	0·12	—

Tabelle II.

Nr.	I. Zinnchlorid g	II. Oxalsäure g	III. H_2S g	IV. Flüssigkeitsmenge cm^3	III. theor. M.	$\frac{I}{IV}$	$\frac{II}{IV}$	$\frac{III}{IV}$	
13	2·03	6·0	0·416	400	1·05	0·508	1·50	0·104	±
14	2·03	6·0	0·535	500	1·38	0·406	1·20	0·107	±
15	2·08	6·0	0·597	500	1·54	0·406	1·20	0·119	+
16	2·03	6·0	0·630	600	1·60	0·338	1·00	0·105	+
17	2·08	6·0	0·624	400	1·58	0·508	1·50	0·156	+
18	2·03	10·0	0·741	500	1·88	0·406	2·00	0·148	±

Aus Tabelle I und II ergibt sich Folgendes: Zur Herbeiführung der mehrfach erwähnten Erscheinung ist in erster Reihe ein bestimmtes Quantum an Oxalsäure nöthig, das aber auch nicht weit überschritten werden darf. Innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen, wie sie die Versuche 3—5, 10 und 11 aufweisen, muss die Oxalsäuremenge die 7—8fache der Zinnmenge sein, oder 7—8 Mol.[1] auf 1 Atom Zinn betragen. In zweiter Reihe ist zu ersehen, dass bei nahezu gleichbleibender Concentration der Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen (Versuche 6, 7 und 9; 14 und 15; 13 und 17) nur bei einem höheren Gehalt der Lösung an Schwefelwasserstoff die Reaction gelingt, und dass

[1] Diese Angabe steht mit einer früheren nicht im Widerspruche. Etwa 2—3 Mol. Oxalsäure waren nöthig, um einen braunen Niederschlag von tiefster Nuance entstehen zu lassen, 7—8 Mol. jedoch, um die Erscheinung der intensivsten Gelbfärbung von relativ grösster Haltbarkeit zu erzielen.

ferner bei einer grösseren Verdünnung unter gleichbleibendem Verhältnisse zwischen Zinn und Oxalsäure die Concentration der Schwefelwasserstofflösung eine grössere sein muss (Versuche 5, 6 und 7), und zwar scheint die nothwendige Schwefelwasserstoffmenge mit der Flüssigkeitsmenge nicht proportional zu steigen, das heisst der Percentgehalt an Schwefelwasserstoff kann bei einer grösseren Verdünnung ein etwas niedrigerer sein, so dass nur das Wachsen des Verhältnisses zwischen der vorhandenen und der theoretischen Menge des Schwefelwasserstoffs bei zunehmender Verdünnung Bedingung ist. (Versuche 14 und 16.)

Aus diesen Versuchen ist es ersichtlich, dass es auf dem eingeschlagenen Wege nicht möglich ist, soweit haltbare Zinnsulfidlösungen darzustellen, um sie der Untersuchung unterwerfen zu können, doch gaben sie mir einen Fingerzeig, in welcher Art diese Aufgabe zu lösen wäre.

Da eine grössere Menge Oxalsäure als auch eine nicht allzugrosse Salzsäuremenge die Reaction vollständig zu verhindern vermag, so schien es möglich, durch möglichste Verminderung der einen oder der andern dauerhafte Lösungen zu erzielen. Ich schlug daher den Weg der Fällung des Zinnsulfid in neutraler Lösung ein. Auf die Fällung in saurer Lösung werde ich unten noch einmal zurückkommen.

Ausscheidung des Zinnsulfids in neutraler Lösung.

O. B. Kühn gibt in seiner Arbeit: „Über die Sulfostannate“[1] an, dass Natriumsulfostannat in richtiger Concentration mit Salzsäure oder Essigsäure versetzt, ohne bemerkenswerthe Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag gibt, den er als Sulfozinnsäure SnS_3H_2 erkannte.

Die mit Oxalsäure bei der Fällung des Zinns in saurer Lösung gemachten Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dass diese Säure auch hier eine von der Salzsäure verschiedene Rolle spielen werde und ich so zu der erwähnten beständigen Lösung eines Zinnsulfids gelangen könnte.

Das Natriumsulfostannat war abweichend von Kühn aus Natriumstannat gewonnen, das in concentrirter, heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt wurde.

---

[1] Annal. d. Ch. 84, 110.

Aus dieser Lösung wurden zuerst durch eine kleinere Menge Alkohol die Verunreinigungen, vor Allem Eisen, in Form einer schwarzgrünlichen, krystallinischen Masse mit einem Theil des Sulfostannat gefällt und dann dieses selbst durch einen Überschuss von Alkohol; so wurde eine fast weisse Krystallmasse erhalten. Diese enthielt 30·4% Sn, 29·1% S, 0·5% SO_3 und 16·7% Na (nach Abzug der an Schwefelsäure gebundenen Menge).

Einige Vorversuche mit Oxalsäure und Salzsäure, bei welchen die angewendeten Säuremengen jene zur Neutralisation des als Sulfid vorhandenen Natriums nur wenig überstiegen, lehrten, dass thatsächlich auch hier die erstere anders wirke, als die letztere. Während der Zusatz der Salzsäure sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Abscheidung eines Niederschlages bewirkt, zeigte sich bei Oxalsäure eine merklich geringe Entwicklung dieses Gases und eine, allerdings nur etwa 20 Minuten beständige, klare Lösung von braungelber Farbe.

Für die folgenden Versuche wurden Sulfostannatlösungen benützt, welche 10—12 *g* des oben erwähnten Sulfostannats im Liter enthielten, und für jede Lösung die zur Neutralisation nöthige Säuremenge durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Äthylorange als Indicator bestimmt, wobei die Endreaction durch Tüpfeln erkannt wurde.

I. Oxalsäure.

Es wurden wechselnde Säuremengen mit bestimmten Wassermengen zusammengebracht und in diese Mischung die Sulfostannatlösung in dünnem Strahle unter Umschwenken einfliessen gelassen. Unter der Bezeichnung „trüb" ist das Auftreten jener Erscheinung verstanden, welche sogenannte colloidale Lösungen auszeichnet: trüb im auffallenden, völlig klar im durchfallenden Lichte. Als „undurchsichtig" wurde die Lösung angesehen, wenn eine etwa 10 *cm* hohe Schichte das Erkennen von unter das Gefäss gebrachter schwarzer Druckschrift auf weissem Grunde nicht mehr gestattete.

a) Die Sulfostannatlösung enthielt 10·2388 *g* des Salzes im Liter. 50 cm^3 entsprachen 3·725 cm^3 Normalsäure, oder 2·345 cm^3 Oxalsäure von 10%.

	Oxal-säure	Sulfo-stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
1	2·9 cm^3	50 cm^3	50	braungelb	1 Min.	5 Min.
2	3·7	50	50	„	3 Std.	
3	4·2	50	50	„	3 Std.	
4	4·7	50	25	„	—	4 Std.
5	4·7	50	50	„	10 Min.	
6	4·7	50	150	„	∞	nach 7 Std. noch klar.
7	9·4	50	50	hellgelb	—	
8	9·4	50	150	„	—	

b) Die Sulfostannatlösung enthielt 10·7674 *g* des Salzes im Liter. 50 cm^3 entsprachen 3·852 cm^3 Normalsäure oder 2·427 cm^3 Oxalsäure.

	Oxal-säure	Sulfo-stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
9	1·2 cm	50 cm^3	50	gelb	1¼ Std.	3½ Std.
10	1·55	50	150	„	12 Std.	—
11	2·45	50	50	dunkelgelb	½ Min.	1 Min.
12	2·45	50	150	„	25 Min.	1 Std.
13	2·45	50	250	„	nach 26 Std. noch klar.	
14	3·1	50	50	braungelb	1 Min.	3 Min.
15	3·1	50	150	„	15 Min.	1⅓ Std.
16	4·9	50	50	„	1 Std.	4½ Std.
17	7·3	50	50	gelb	50 Min.	2⅓ Std.
18	9·7	50	50	„	35 Min.	2⅓ Std.

Mit Hinblick auf den weiter einzuschlagenden Weg zur Erforschung der Natur der Sulfidlösung war vor Augen zu halten, dass die Fähigkeit der Oxalsäure, die der Salzsäure abgeht, eine solche Erscheinung zu veranlassen, entweder 1. eine specifische Eigenschaft der Oxalsäure ist, oder 2. der zweibasischen, organischen Säure, oder 3. der gegenüber Salzsäure weit schwächeren Säure zukommt.

Zur Entscheidung dieser Verhältnisse wählte ich zuerst die

II. Phosphorsäure.

10 cm^3 der verwendeten Säure enthielten 0·331 *g* H_3PO_4. Zur Verwendung gelangten dreierlei Sulfostannatlösungen:

a) 50 cm^3 brauchten 4·047 cm^3 Normalsäure, oder 4·00 cm^3 Phosphorsäure, wenn bei der Wirkung auf das Sulfostannat Na_3PO_4 entsteht.

b) Für 50 cm^3 dieser Lösung wurden 3·85 cm^3 Normalsäure, beziehungsweise 5·7 cm^3 obiger Phosphorsäure benöthigt, wenn Na_2HPO_4 entsteht.

c) Zur Neutralisation von 50 cm^3 waren 3·725 cm^3 Normalsäure erforderlich, respective 10·9 cm^3 Phosphorsäurelösung, wenn das Salz NaH_2PO_4 gebildet wird.

Lösung	Säure	Sulfostannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	
a	4·00	50	250	braungelb	∞	nach mehreren Tagen noch klar.
b	5·7	50	50	vorübergehend Färbung, worauf brauner Niederschlag.		
b	5·7	50	150	gelb	nach 2 Tagen noch klar.	
b	5·7	50	250	„		
c	7·3	50	50	sofortige gelbe Ausscheidung.		
c	11·1	50	50			

Verhalten verschiedener Säuren gegen Sulfostannat.

Nachdem durch die vorangehenden Versuche gezeigt worden war, dass auch Phosphorsäure dieselben Erscheinungen wie Oxalsäure hervorzurufen vermag, fiel die Möglichkeit, wonach hier specifische Wirkungen dieser letzteren Säure, in der Bildung einer besonderen Art von Doppelsalzen auftretend, vorlägen, ausser Betracht.

Die Frage jedoch, ob nicht eine Polybasicität der Säure zur Herbeiführung der Erscheinung nöthig sei, hatte allerdings eine Beantwortung noch nicht erfahren. Ich richtete deshalb mein

Augenmerk auch auf einbasische Säuren, und liess mich von der Überlegung leiten, dass hier wohl die Stärke der Säure, respective ihre Affinität oder Avidität ins Gewicht falle.

Ich verwendete dessbalb eine Reihe von Säuren zur Zersetzung des Sulfostannats, sowohl ein- als auch mehrbasischer, deren relative Affinität ermittelt war, und die auch leichter zugänglich waren. Zur Ausführung der folgenden Versuche diente eine Sulfostannatlösung, die 11·32 *g* Sulfostannat im Liter enthielt. 50 cm^3 derselben brauchten zur Neutralisation 4·05 cm^3 Normalsäure, oder von den angegebenen Säuren folgende Mengen:

Chlorwasserstoffsäure ($J_1 = 1·07$)...3·78 cm^3,
(1/2) Schwefelsäure ($J_1 = 1·003$)........4·04 „
Dichloressigsäure ....0·56 *g*
(1/2) Oxalsäure (10%)..................2·55 cm^3,
(1/3) Phosphorsäure...................4·00 „
Monochloressigsäure ....0·38 *g*
(1/2) Weinsäure......................0·303 „
(1/3) Citronensäure ....0·283 „
(1/2) Bernsteinsäure ....0·238 „
Essigsäure.......................0·243 „

Säure	Avidität	Säuremenge	Sulfostannat	Wasser	Färbung der Lösung	
Salzsäure	100	3·8 cm^3	50	250 cm^3	—	sofort scheidet sich ein gelber Niederschlag aus.
„	100	3·8 „	50	500	gelb trüb,	nach einiger Zeit schmutzige Fällung.
Schwefelsäure	60·5	4·05 „	50	250	—	gelber Niederschlag
Dichloressigsäure .	25·1	0·67 *g*	50	250	—	
Oxalsäure	18·6	2·6 cm^3	50	250	braungelb	nach 48 Std. völlig klar
Phosphorsäure ...	6·7	4·0 „	50	250	„	
Monochloressigs...	4·7	0·45 *g*	50	250	„	nach 24 St. getrübt
„	4·7	0·45 „	50	500	„	„ 48 „ völlig klar
Weinsäure	2·3	0·31 „	50	250	„	nach 24 St. getrübt
Citronensäure	1·7	0·29 „	50	250	„	„ 48 „ völlig klar
Bernsteinsäure ...	0·54	0·24 „	50	250	„	nach 48 St. trüb
Essigsäure	0·7?	0·245 „	50	250	„	

Die Phosphorsäure, Oxalsäure und Citronensäure enthaltende Lösung war selbst nach mehreren Monaten, in ganz gefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt, völlig klar geblieben.

Die Werthe für die Avidität sind die Mittel der von Ostwald mit Hilfe der Methylacetatmethode, der Inversionsmethode und jener auf der Leitungsfähigkeit von Lösungen fussenden Methode erhaltenen Zahlen für die Affinitätsconstante. Die nach diesen Methoden sich ergebenden Zahlen stimmen bis auf die für Essigsäure sehr gut überein, zeigen jedoch eine ziemliche Abweichung jenen gegenüber, die Thomsen auf thermochemischem Wege erhielt. Dies macht sich besonders bei der Phosphorsäure bemerkbar, während aus Ostwald's Versuchen der Werth 6·7 hervorgeht, also ein bedeutend kleinerer, als für Oxalsäure, liefern Thomsons Versuche Zahlen völliger Gleichheit für beide Säuren, allerdings unter der Voraussetzung der Monobasicität der Phosphorsäure.

Unzweifelhaft geht aus dem vorgeführten Ergebnisse in der letzten Tabelle hervor, dass die chemische Natur der Säuren eine untergeordnete Rolle spielt, dass das Auftreten von Zinnsulfidlösungen dagegen ganz und gar an einen bestimmten Affinitätswerth gebunden ist, der nicht überschritten werden darf. Dieser Maximalwerth würde für die bei den Versuchen eingehaltenen Verhältnisse zwischen den Werthen für Dichloressigsäure (25) und Oxalsäure (18·6) liegen.

Dieses Resultat liesse sich auch theoretisch deuten. Wie weiter unten angegeben wird, dürfte das Gelöstbleiben des Zinnsulfid auf die Existenz einer Verbindung des Sulfids mit Schwefelwasserstoff zurückzuführen sein. Wenn eine solche Verbindung bestehen bleiben kann, so wird eine klare braune Lösung entstehen, die sich trüben oder einer Abscheidung von Sulfid Platz machen wird, wenn diese Verbindung zerfällt. Man hätte es dann hier mit der katalytischen Wirkung des in Lösung befindlichen Neutralsalzes, respective einer kleinen Menge der entsprechenden Säure zu thun, die eine Beschleunigung des Zerfalls bewirken können. Erscheinungen dieser Art treten aber immer umso intensiver auf, je höher die Affinität der Säure ist, [1] oder, wie aus den

[1] Vergl. Ostwald, J. pr. Ch. **27**. 1; **28**. 449; **29**. 385. Z. f. ph. Ch. **2**. 127. Landolt, Z. f. ph. Ch. **1**. 194.



Versuchen von Spohr[1] geschlossen werden könnte, je höher affin die Säure des Neutralsalzes ist.

Eine andere Erklärung könnte man auch in einer grösseren Neutralisationswärme suchen, die jene Säuren zeigen müssen, die die wiederholt erwähnte Erscheinung nicht hervorbringen, durch deren Auftreten eine Dissociation der Verbindung in Schwefelwasserstoff und Zinnsulfid erfolgen könnte.

Die entsprechenden Neutralisationswärmen äquivalenter Säuremengen (gegen Natron) fand Thomsen zu: Salzsäure 13.700, Schwefelsäure 15.500, Oxalsäure 14.100, Phosphorsäure 11.300, Monochloressigsäure 14.354, Weinsäure 12.700, Citronensäure 12.700, Bernsteinsäure 12.100 und Essigsäure 13.200. Wie man sieht, sind diese Zahlen nur sehr wenig von einander verschieden, die Werthe für Oxalsäure und Monochloressigsäure sogar höher als der der Salzsäure, so dass diese versuchte Erklärung den Verhältnissen nicht Rechnung trägt.

Nachdem nun der qualitative Theil der Aufgabe gelöst war, und bevor ich an die Erledigung des quantitativen Theils ging, versuchte ich nochmals die Erfahrungen, die ich bei der Fällung des Zinnsulfids in neutraler Lösung gewonnen, auf die Fällung desselben in saurer Lösung anzuwenden, und zu entscheiden, ob es bei günstiger Wahl der Verhältnisse doch nicht möglich ist, beständige Lösungen jenes Körpers zu erzielen.

Die Fällungen in neutraler Lösung waren bei relativ grösserer Verdünnung vorgenommen worden; während bei den gelungenen Versuchen mit Oxalsäure auf 1 *g* Zinn des Sulfostannat 1·52 *g* Oxalsäure und 1860 *g* Wasser kamen, waren bei den Fällungen in saurer Lösung (Tabelle I, Versuch 4) auf 1 *g* Zinn 7·23 *g* Oxalsäure und 362 *g* Wasser verwendet worden. Da nun die Verdünnung bis zu einem gewissen Grade sehr günstig auf die Beständigkeit der Lösung wirkte, so wurden Versuche bei einer grösseren Verdünnung ausgeführt. Diese hatten jedoch keinen anderen Erfolg, als die schon oben erwähnten zu bestätigen; es war in dieser Richtung kein neues Resultat zu erreichen.

Ich versuchte nun die Fällung des Zinns aus einer Lösung des Stannioxalats. Eine Lösung desselben wurde nach Haus-

---

[1] Spohr, J. pr. Ch. **32**. 32; **33**. 265.

mann und Löwenthal[1] durch Auflösen von Zinnhydroxyd, das aus Zinnchloridlösung durch Ammoniumnitrat gefällt worden war, in 10°/₀iger Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Um einen Überschuss von Oxalsäure zu entfernen, fällte ich die so erhaltene Lösung mit 3 Volumen Alkohol von 96°/₀, liess den schleimigen, sich langsam senkenden Niederschlag absetzen, löste ihn in Wasser und fällte nochmals mit Alkohol. Der so erhaltene Niederschlag löste sich in Wasser zu einer schwach getrübten Flüssigkeit, in der auf 1 Mol. Oxalsäure 4 Mol. SnO_2 enthalten waren.

Eine solche Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt; es trat zwar nach mehreren Minuten Gelbfärbung der Lösung ein, die jedoch im Verlauf von weiteren wenigen Minuten der Ausscheidung eines gelben Niederschlags Platz machte.

Auch Versuche mit Zinnchloridlösungen, denen äquivalente Mengen von Kaliumoxalat oder Seignettesalz zugesetzt worden waren, sowie mit einer Zinnchloridlösung, die mit Seignettesalz und soviel Ammoniak versetzt war, dass sie gegen Äthylorange und Congoroth neutral reagirte, die also wohl Zinnhydroxyd enthalten haben mag, führten nicht zum Ziele, wohl wegen des hohen Salzgehaltes der Flüssigkeit, der sofort seine zersetzende Wirkung auf den in Lösung befindlichen Körper ausgeübt. Es waren nur mehr oder weniger braungelb gefärbte Niederschläge entstanden.

Natur des in der Zinnsulfidlösung enthaltenen Körpers.

Wird eine Sulfostannatlösung, sei sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Natriumstannat oder durch Kochen von Natriumsulfid mit Schwefel und Zinn erzeugt worden, mit einer Quantität Oxalsäure versetzt, welche die zur Neutralisation nöthige wenig übersteigt, oder besser, trägt man die Sulfostannatlösung unter Umschwenken in eine entsprechend verdünnte Oxalsäurelösung ein, so entsteht, wie erwähnt, sofort eine tiefgelbe Färbung der Lösung, die im Verlaufe von 1—2 Stunden in eine braunrothe übergeht. Die Lösung ist völlig klar, im durch-

[1] Ann. d. Ch. 89. 104.

fallenden als auch im auffallenden Lichte. Sie kann in einer Eprouvette oder einem Kölbchen, ohne getrübt zu werden, ziemlich stark eingeengt werden; beim Verdampfen in einer Schale bilden sich an der Grenze der Flüssigkeit braune Massen, die nicht mehr in Lösung gehen.

Zu den folgenden Reactionen wurde diese Lösung von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, indem durch sie während einer Stunde ein lebhafter Luftstrom durchgetrieben wurde, bis sie nicht mehr Schwefelwasserstoff abgab.

Salzsäure fällt diese Lösung sofort gelb, Essigsäure und Oxalsäure bewirken in kurzer Zeit keine Veränderung. Ammoniak und Kalilauge fällen nicht, entfärben aber langsam, noch langsamer Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid, Natriumacetat; Ammoniumoxalat, Magnesiumsulfat bewirken sofort eine gelbe Trübung. Zinksulfat und wenig Kobaltnitrat fällen gelbes Zinnsulfid. Ferrichlorid gibt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Bleiacetat anfangs eine gelbe Fällung, beim Stehen oder gelinder Wärme, oder auch nach Zusatz von mehr Bleisalz einen rothen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt. Silbernitrat, Kupfersulfat, Mercuronitrat und Mercurichlorid geben braunschwarze Niederschläge, Zinnchlorür fällt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Zinnchlorid gibt gelbes Zinnsulfid.

Nachdem die oben angeführten Versuche gelehrt haben, dass der in Lösung befindliche Körper bei Anwendung der verschiedensten Säuren entsteht, so blieben bezüglich seiner Natur nur die Annahmen bestehen, dass derselbe entweder lösliches Zinnsulfid, Sulfozinnsäure, oder eine dieser nahe stehende, aus Zinn und Schwefel, eventuell Wasserstoff zusammengesetzte Verbindung sei. Das Verhalten der Lösung gegen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze liess noch nicht den Schluss zu, dass gebundener Schwefelwasserstoff vorhanden sei, da die Sulfidbildung auch durch Umsatz des Metallsalzes mit dem Zinnsulfid bewirkt sein konnte. An eine Ausscheidung des gelösten Körpers aus der Lösung in unveränderter Form war nicht zu denken; es bliebe, wollte man ihn gewinnen, nur übrig, die Salze aus der Lösung zu entfernen, und die Lösung zu verdunsten. Diese Trennung der krystallisirbaren Substanzen ist wohl durch Dialyse

ausführbar, man erhält so eine durch die längere Berührung der Lösung mit der Luft etwas getrübte Flüssigkeit, die jedoch eine Verdunstung ohne Zersetzung nicht zulässt.

Ich musste mich daher auf die Untersuchung der mit andern Salzen verunreinigten Lösung beschränken und bestimmte darin den Zinn- und Schwefelgehalt, beziehungsweise ihr gegenseitiges Verhältniss.

Nachdem wohl eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden mussten, so suchte ich nach einer rascher ausführbaren Bestimmungsmethode, als es die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels ist, und führte daher, nachdem ich mit Lösungen von bestimmtem Zinngehalte arbeitete, in den orientirenden Versuchen nur die Schwefelbestimmungen, und diese nach einem im Folgenden beschriebenen massanalytischen, und zwar jodometrischen Verfahren durch.

Beim Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Zinnsulfidlösung tritt sofort die Ausscheidung von Zinnsulfid ein, das einmal abgeschieden, nur sehr schwer angegriffen wird. Ich versuchte daher anfangs die Operation in ähnlicher Weise auszuführen, wie bei Antimonoxydbestimmungen, doch überzeugte ich mich bald, dass die Einwirkung des Jods noch träger als bei dieser Reaction verlauft. Ich versetzte daher die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung, gab Jodlösung im Überschusse zu und titrirte nach längerem Stehen in verschlossenen Gefässen den Überschuss des Jods mit Natriumthiosulfat zurück.

Die so erhaltenen Zahlen waren umso höher, je grösser der Jodüberschuss genommen worden war. Da ein Verlust von Jod durch Verdunstung, wie darauf abzielende Versuche ergaben, ausgeschlossen war, so war die Schuld nur an der Wechselwirkung zwischen Jod und dem Überschuss des Kaliumbicarbonat gelegen, was gleichfalls durch directe Versuche festgestellt wurde. [1]

Ich blieb endlich bei folgendem Verfahren stehen: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung wird mit einer beliebigen Anzahl Cubikcentimeter (gewöhnlich 10 cm^3) Kalium-

[1] Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch G. Topf. Z. f. a. Ch. **26**. 183.

bicarbonatlösung von bekanntem Gehalte, darauf mit überschüssiger Jodlösung versetzt, und nach $^1/_2$stündigem Stehen in einer verschlossenen Flasche mit Natriumthiosulfat titrirt. Die so erhaltene Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung ist entschieden zu hoch, und bildet nur eine erstere Annäherung. Berechnet man die Menge von Kaliumbicarbonat, die jener des aus der verbrauchten Jodmenge entstandenen Jodwasserstoffs äquivalent ist, und nur soviel ist ja nöthig, so erhält man eine Quantität, die um weniges überschritten, die nöthige Garantie für das Arbeiten in neutraler Lösung bei ihrer Verwendung bietet.

Es wird nun der Versuch mit der gleichen Menge der Zinn- und Jodlösung unter Zusatz der berechneten Menge Kaliumbicarbonatlösung wiederholt. Die derart erhaltenen Werthe stimmen gut überein. [1]

Die Zeit von $^1/_2$ Stunde reicht zur Oxydation des Zinnsulfids durch das Jod vollständig hin; so wurden nach

$^1/_4$ $^1/_2$ 1 $1^1/_2$stündigem Stehen die Jodzahlen
29·6 *cm*³ 30·3 *cm*³ 30·1 *cm*³ 29·9 *cm*³ erhalten.

Zuerst wurden wieder die mit Oxalsäure hergestellten Lösungen untersucht:

100 *cm*³ einer Sulfostannatlösung, entsprechend 0·3590 *g* SnO_2, wurden in einem Literkolben, der bis auf circa 100 *cm*³ mit Wasser, dem 5·5 *cm*³ einer 10%igen Oxalsäurelösung zugesetzt wurden, gefüllt war, unter Umschwenken fliessen gelassen, und die Lösung entweder sofort, oder nach dem Stehen, wobei Dunkelfärbung bis braunroth eintrat, durch einstündiges Durchsaugen von Luft, die erst durch einen ähnlichen Kolben, wie der Operationskolben, ging, der mit Wasser gefüllt war, so dass die Mitführung von Wasserdämpfen aus der Lösung durch den Luft-

---

[1] Eine vorläufige Titration von 100 *cm*³ Zinnlösung bei Zusatz von 10 *cm*³ Kaliumbicarbonat (1·72 normal) brachte 30·4 *cm*³ einer Jodlösung, entsprechend 2·07 *cm*³ normal. Es sind somit 2·07 *cm*³ Normalsäure zu neutralisiren. Da von dem Natrium des Sulfostannats 0·82 *cm*³ neutralisirt werden, so sind nur 1·25 *cm*³ zu neutralisiren, wozu weniger als 1 *cm*³ obiger Kaliumbicarbonatlösung nöthig.

100 *cm*³ Zinnlösung mit 1 *cm*³ $KHCO^3$ brauchten nun 29·63 *cm*³ Jodlösung.
„ 2 „ „ 29·65 „
„ 3 „ „ 29·50 „



strom compensirt wurde, vom Schwefelwasserstoff völlig befreit, und dann der Analyse unterworfen, wozu je 100 cm^3 der so erhaltenen Lösung entnommen wurden.

Zinnlösung	Bicarbonat	Jodlösung	
100 cm^3	3 cm^3	21·82 cm^3 [1]	sofort nach dem Mischen abgeblasen.
100 „	3 „	21·90 „ [1]	
100 „	3 „	21·22 „ [2]	nach 7stündigem Stehen abgeblasen.

Dass das Durchblasen von Luft während einer Stunde völlig hinreichend ist, beweisen folgende Zahlen. 100 cm^3 der verdünnten Zinnlösung (unter Zusatz von 3 cm^3 Bicarbonat), die erst nach neuntägigem Stehen abgeblasen wurde, verbrauchten entsprechend der Blasezeit von

0	$^1/_4$	$^1/_2$	$^3/_4$	1	$1^1/_4$ Std.
27·7 cm^3	22·3 cm^3	21·6 cm^3	21·45 cm^3	21·3 cm^3	21·3 cm^3

Jodlösung, von der 1 cm^3 0·0011064 g S entsprach.

Aus den Zahlen 21·90 cm^3 Jod berechnet sich 0·02361 g S
21·82 „ 0·02352 „
21·22 „ 0·02348 „
21·30 „ 0·02357 „
im Mittel..0·02355 g S

für 100 cm^3 Lösung.

Es sind daher in 100 cm^3 der unverdünnten Lösung 0·2355 g S enthalten, diese entsprechen der Menge von 0·3590 g SnO_2.

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot 3590}{150\cdot 72} : \frac{0\cdot 2355}{31\cdot 98} = 1 : 3\cdot\dot{0}9.$$

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wurden 100 cm^3 Sulfostannatlösung mit Salzsäure gefällt. Das Zinnsulfid gab nach dem

Rösten im Mittel ....0·3590 g SnO_2.

---

[1] 1 cm^3 = 0·001078 g S.
[2] 1 cm^3 = 0·0011064.

100 cm^3 der Sulfostannatlösung gaben nach Zusatz von Oxalsäure, Abblasen, Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Baryumchlorid..............................0·1610 *g* $BaSO_4$,

und zwar nach Abzug des der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure entsprechenden Menge des Baryumsulfats.

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot3590}{150\cdot62} : \frac{1\cdot6100}{31\cdot98} = 1:2\cdot91.$$

Es weist daher die massanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung darauf hin, dass in der durch Versetzen einer Sulfostannatlösung mit Oxalsäure entstehenden Flüssigkeit Zinn und Schwefel im Verhältniss von 1 : 3 Atomen, also wahrscheinlich als SnS_3H_2 vorhanden sind.

Wie man sieht, so ist, trotzdem die Lösung nach einiger Zeit von gelb bis braunroth nuancirt, die Verbindung SnS_3H_2 schon gleich nach dem Mischen gebildet, indem selbst ein siebenstündiges, respective neuntägiges Stehen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung mehr hat, wenn die Lösung nur völlig klar bleibt.

Andere Säuren ausser Oxalsäure gaben folgende Werthe:

100 cm^3 der Sulfostannatlösung, respective 1000 cm^3 der untersuchten Lösung, von der 100 cm^3 zur Titration gelangten, wurden die angegebenen Säuremengen zugesetzt.

		Blasezeit	cm^3 Jodlösung
Oxalsäure	4·6 cm^3	$1^1/_4$ Stunde	18·14
			18·28
			18·34
"	9·2	$1^1/_4$ "	17·57
			17·67
Phosphorsäure[1].	8·8	$1^1/_2$ "	20·53
			20·52
		2 "	20·39
	13·2	$1^1/_2$ "	20·71
		3 "	20·5
	17·6	2 "	20·14

[1] 1 cm^3 = 0·0331 *g* Phosphorsäure.

	Blasezeit	cm^3 Jodlösung
Weinsäure [1] ...17·8 cm^3	$1^1/_4$ Stunde	18·05
		18·14
Citronensäure [2] .17·0	$1^1/_4$ „	19·0
		18·9
	$1^3/_4$ „	18·48

Man erhält demnach auch bei den anderen Säuren Zahlen, die mit bei Oxalsäure erhaltenen ziemlich übereinstimmen, nur die Phosphorsäure macht eine Ausnahme, und liefert noch etwas höhere Werthe.

Für die folgenden Versuche wurde eine Sulfostannatlösung benützt, welche durch Auflösen einer bestimmten Menge von reinem Zinn in einer bestimmten Menge Natriumhydrosulfid unter Zusatz einer nicht ganz zureichenden Schwefelmenge und nachheriges Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden war.

I. Die Lösung entsprach der Lösung von Na_4SnS_4. 100 cm^3 dieser Lösung wurden, wie oben angegeben, mit Oxalsäure versetzt, der Schwefelwasserstoff abgeblasen, darauf mit Bromwasser in der Kälte oxydirt, darauf bis zum Verschwinden des Broms erhitzt und endlich durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrate von Zinnsulfid wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden erhalten: 0·3865 g SnO_2 und 1·4585 g $BaSO_4$,
respective 0·3046 g Sn und 0·2005 g S,
was auf ein Verhältniss Sn : S = 1 : 2·46 deutet.

50 cm^3 derselben Zinnlösung mit 5 cm^3 10%iger Oxalsäure auf 1 l Wasser gebracht und nach dem Abblasen untersucht, gaben bei der Titration folgende Werthe.

Für 100 cm^3 der verdünnten Lösung wurden verbraucht 9·21, 9·09, 9·14 cm^3 Jodlösung, also im Mittel 9·15 cm^3; (1 cm^3 Jodlösung = 0·001217 g Schwefel) dies entspricht einem Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2·49.$$

[1] 1 cm^3 = 0·03087 g Weinsäure.

[2] 1 cm^3 = 0·0299 g Citronensäure.

Da jedoch diese Lösungen eine ganz schwache Trübung zeigten, die ich auf einen zu hohen Gehalt der Lösung an Natronsalzen zurückführte, so bereitete ich eine zweite Lösung,

II. worin Zinn als SnS_3Na_2 vorhanden war.

100 *cm*^{3} dieser Lösung enthielten 0·59724 *g* Zinn. 50 *cm*^{3} dieser Lösung wurden mit 5 *cm*^{3} Oxalsäure und Wasser auf 1000 *cm*^{3} gebracht; 100 *cm*^{3} dieser Flüssigkeit brauchten nach dem Abblasen 16·94 *cm*^{3} Jodlösung
16·94 „ „
entsprechend 2·56 Atomen S auf 1 Atom Sn.

Die Temperatur betrug während den ganzen Operationen 20—22°.

Der folgende Versuch wurde in allen seinen Phasen bei 7—10° ausgeführt.

100 *cm*^{3} der verdünnten Lösung benöthigten 17·23 *cm*^{3} Jodlös.
17·23 „ „
entsprechend einem Verhältniss Sn : S = 1 : 2·61.

Mit 50 *cm*^{3} Sulfostannatlösung wurden die gesammten Operationen bei 10° ausgeführt, und die ganze Analyse innerhalb zweier Stunden beendet.

100 *cm*^{3} verdünnter Lösung brauchten 17·1 *cm*^{3} Jodlösung
17·2 „ „
17·5 „ „

Bei den folgenden zwei Analysen währte die Einwirkung der Jodlösung 1 Stunde und ergab 17·27 *cm*^{3},
respective 2½ „ „ „ 17·37 „
lauter Werthe, die dem Atomverhältniss
Sn : S = 1 : 2·62
entsprechen.

Es war somit trotz der Berücksichtigung der verschiedenen Factoren eine Steigerung dieses Verhältnisses nicht zu erzielen, die Verhältnisszahlen bei Verwendung dieser Sulfostannatlösungen fielen demnach niedriger aus als bei Verwendung des aus Natriumstannat erhaltenen Sulfostannats.

Die qualitative Untersuchung beider Sulfostannatlösungen liess keinerlei Verunreinigungen erkennen, die das Resultat in diesem Sinne beeinflussen konnten; anderseits ist mir auch eine Erklärung dieser Differenz durch die Annahme einer Verunreinigung schwer denkbar.

Ich muss desshalb annehmen, dass gewisse, mir unbekannte und nicht erkennbare Einflüsse mit ins Spiel treten, die eine Herabminderung der Zahl der verbundenen Schwefelatome bewirken. Eines geht aber aus diesen Versuchen sicher hervor, nämlich, dass in den intensiv gefärbten Lösungen, die Sulfostannate mit Säuren geben, eine Verbindung enthalten ist, die im Maximum auf 1 Atom Zinn 3 Schwefelatome enthält, also eine Sulfozinnsäure SnS_3H_2, dass jedoch die Lösung des Zinnsulfids auch durch eine geringere Menge von Schwefelwasserstoff im gebundenen Zustande erreicht wird, so dass eine solche Lösung Zinn und Schwefel etwa in dem durch die Formel $Sn_2S_5H_2$ oder vielleicht sogar eine schwefelärmere, gegebenen Verhältnisse enthalten kann, ohne selbst nach Wochen, ja Monaten, auch nur die geringste Trübung zu zeigen.

Wenn nun die Übertragung dieser Verhältnisse auf die Fällung des Zinns aus Zinnchloridlösungen, die mit Oxalsäure versetzt sind, gestattet ist, so wird es auch diese Verbindung sein, welcher die dort beobachtete, nur kurze Zeit haltbare, dunkel gefärbte Lösung entspricht, die durch die Gegenwart einer stärkeren Säure unter Abscheidung eines braunen Zinnsulfids zerstört wird, dem immer noch kleine Mengen von nicht ganz zersetzter Sulfozinnsäure anhaften, so dass die Eingangs erwähnten Niederschläge von der Zusammensetzung $SnS_{2\cdot04}$ entstehen können.

Die ausgeführten Analysen lassen auch der Annahme keinen Raum, dass in den braunen Lösungen ein colloidales Zinnsulfid enthalten ist, also ein Analogon zu dem dieser Gruppe angehörigen, von H. Schulze [1] dargestellten colloidalen Arsen- und Antimontrisulfid.

Freie Sulfosäuren, wie eine oder vielleicht mehrere, den Anhydrosäuren ähnliche, hier beobachtet sein sollten, sind bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt. Das ist die Sulfarsensäure, AsS_4H_3(?), von L. F. Nilson, [2] die Persulfomolybdänsäure von G. Krüss [3] und die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn. [4]

[1] J. pr. Ch. 25. 431; 27. 320.
[2] J. pr. Ch. 14. 149.
[3] Annal. d. Chem. 225. 50.
[4] Annal. d. Chem. 89. 114.

Die erste erhielt ihr Entdecker durch Zersetzung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure bei Winterkälte als einen fast schwefelgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 80° 36·77% As und 62·87% S enthalten hat. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff konnten aus dieser Substanz bedeutende Quantitäten von Schwefel (also unverbundenen) extrahirt werden; ferner enthielt sie trotz des Trocknens bei 80° noch Schwefelwasserstoff, denn eine Behandlung mit Kadmiumchlorid ergab eine Gewichtsvermehrung um 9·4%, welche Vermehrung, unter der Voraussetzung, dass Arsensulfid auf Kadmiumchloridlösungen ohne Wirkung ist, einem Gehalte von nur 2·3% Schwefelwasserstoff entsprechen würde.

Es berechtigt das zufällig gefundene Verhältniss As : S = 1 : 4 mit Rücksicht auf diese Angaben entschieden noch nicht zum Schlusse, dass hier entweder eine Sulfoarsensäure vorliegt,[1] oder, wie es Nilson thut, zur Hypothese, dass eine Sulfoarsensäure von der Formel AsS_4H_3 vorgelegen hat, die beim Liegen an der Luft keinen Schwefelwasserstoff abgegeben, sondern nur eine totale Oxydation ihres Wasserstoffs unter Abscheidung sämmtlichen Schwefels erfahren hat, wodurch eben jene, Arsen und Schwefel im Verhältniss 1 : 4 enthaltende Substanz entstanden wäre.

Die Persulfomolybdänsäure erhielt G. Krüss durch Zersetzung von Kaliumpersulfomolybdat als rothen Niederschlag. Die Zersetzung mit 1%iger Salzsäure gab Producte, deren Analyse auf die Formel MoS_5H_2 sehr nahe, jene mit Essigsäure vollständig stimmende Zahlen lieferte. Im ersten Falle konnte im Filtrate von der Sulfosäure eine Spur von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; es war also eine geringe Zersetzung der Sulfosäure bewirkt worden.

Die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn.

O. B. Kühn stellte die Sulfozinnsäure SnS_3H_2 durch Zersetzen einer Lösung von Natriumsulfostannat „bei gehöriger Concentration“ mit Salzsäure oder Essigsäure, wobei unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag

[1] AsS_4H_3 verlangt As 36·4%, S 62·1%; AsS_4 : As 36·94, S 63·05.

entstand, der bald dunkler wurde, und auf dem Filter dunkelolivenbraune Farbe annahm. Nach dem Trocknen (in welcher Art ist nicht angegeben) war der Niederschlag bleigrau und metallglänzend, auf dem Bruche braun, muschlig und wachsglänzend. Kühn theilt zwei Analysen dieses Körpers mit; die erste liefert ihm 48·38% Sn und 38·18% S, die somit im Atomverhältniss Sn : S = 1 : 2·9 stehen, und eine zweite, mit völlig getrockneter Substanz ausgeführte 55·7% Sn und 45·0% S und im Verhältniss 1 : 2·98. Es deuten daher die von ihm erhaltenen Zahlen auf die Formel SnS_3H_2.

Nun zeigten die von mir erhaltenen braunen Zinnsulfidniederschläge, seien diese entweder durch Zersetzung der anfänglich tiefgelben Lösung, die bei der Behandlung der mit Oxalsäure versetzten Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder durch Zersetzung der bei der Neutralisation von Sulfostannatlösungen mit Säuren gewonnenen Lösungen gebildet worden, eine sehr weit gehende Ähnlichkeit mit der Kühn'schen Sulfozinnsäure. Da aber die Lösungen, aus denen diese entstehen, mir bei der Analyse Zahlen lieferten, die nur im günstigsten Falle das von der Formel SnS_3H_2 verlangte Verhältniss gaben, so musste ich schliessen, dass entweder die von mir untersuchten Lösungen eine colloidale Modification der Kühn'schen Sulfozinnsäure darstellen, oder dass die nach Kühn gefällte Sulfozinnsäure eigentlich keine Sulfozinnsäure ist, in welch' letzterer Ansicht ich durch meine gleich anfangs gemachten Angaben über die Zusammensetzung der bei der Fällung des Zinnsulfids aus oxalsäurehältigen Lösungen entstehenden Niederschläge nothwendig bestärkt werden musste. Ich unterwarf daher die nach Kühn's Vorschrift gewonnene Sulfozinnsäure der Analyse, und suchte bei ihrer Darstellung, da Kühn über die gewählten Concentrationen der Ingredientien keine Angabe macht, von vorneherein die möglichst besten Verhältnisse für das Zustandekommen, beziehungsweise zur Verhinderung der Zersetzung der einmal gebildeten Verbindung zu wählen.

100 cm^3 Sulfostannatlösung (enthaltend 0·5972, respective 0·62143 g Zinn) wurden mit 400 cm^3 völlig gesättigten Schwefelwasserstoffwasser verdünnt; als Fällungsflüssigkeit dienten 1·6 cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·17, also beiläufig 0·66 g

Chlorwasserstoff, in 500—570 cm^3 gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser vertheilt.

Ich wählte so grosse Mengen von Flüssigkeit, um beim Waschen des Niederschlags mit geringeren Mengen von Waschflüssigkeit auszukommen, da, wie leicht einzusehen, die Zerlegung der Verbindung umso weiter fortschreiten muss, je mehr von dem durch die Zersetzung entstandenen Schwefelwasserstoffs weggeführt wird. Aus diesem Grunde vollführte ich auch die Fällung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffwasser, da bei Überschuss des einen Zersetzungsproductes, eine Zerlegung voraussichtlich weniger leicht vor sich gehen dürfte. Die Concentration der Zersetzungssäure betrug 0·066%; auch in Hinblick auf die Säureconcentration ist eine grosse Verdünnung praktisch, da, wie die Versuche von Krüss bei der Darstellung von Persulfomolybdänsäure ergaben, bei der Zersetzung mit höher percentiger Säure eine weniger reine, nämlich schon etwas zersetzte Verbindung entsteht, als bei Anwendung von verdünnter. Ferner konnte es nicht gleichgiltig sein, ob die Säure in die Sulfostannatlösung gegossen wird oder umgekehrt, wie die Darstellung des Wasserstoffpersulfids lehrt.

1. Die Zersetzungssäure wurde in die Sulfostannatlösung gegossen. Es trat sofort eine gelbe Trübung der ganzen Flüssigkeit ein, welche nach mehrstündigem Stehen in völlig gefüllten, verschlossenen Gefässen einen sehr voluminösen braunen Niederschlag gab. Dieser wurde durch Filtriren getrennt, mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser möglichst rasch auf mehreren Filtern ausgewaschen, auf poröse Thonteller gestrichen, und endlich über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet.

1·0742 *g* des so erhaltenen Körpers gaben 0·7285 *g* SnO_2 und 2·3093 *g* $BaSO_4$ oder 53·46% Sn und 29·56% S, daher das Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2\cdot05.$$

2. Die Sulfostannatlösung wurde in die Zersetzungssäure eingegossen. Es traten die gleichen Erscheinungen auf, und wurde hier in gleicher Weise wie zuvor verfahren. Bei der Herstellung dieses Präparates konnte ich das von Kühn (bei Sulfozinnsäure) beschriebene eigenthümliche Phänomen beobachten, dass der

aus dem Exsiccator genommene grafitgraue Körper unter einen Trichter auf Papier gebracht, nach kurzer Zeit eine Unzahl kleiner Stückchen aussendet, die den vom Trichter begrenzten Theil des Papiers chocoladefarben bedecken.

0·9743 *g* gaben 0·7015 *g* SnO_2 oder 56·75% Sn
und 2·3740 „ $BaSO_4$ „ 33·50% S,

daher das Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2·19.$$

Da nun bei dem längeren Trocknen, welches der sehr voluminöse Niederschlag, der nach dem Trocknen kaum $^1/_{100}$ seines ursprünglichen Volumens einnimmt, nöthig hat, ein Abgeben von Schwefelwasserstoff leicht erfolgen konnte, so wurde ein

3. Versuch derart angestellt, dass der genau wie unter 2. gewonnene Niederschlag nur einmal mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen wurde, und dann ohne weiters der Analyse unterworfen wurde.

Es wurden 0·7852 *g* SnO_2 und 2·6451 *g* $BaSO_4$ erhalten, was einem Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2·18$$

entspricht.

Bei der Herstellung der Sulfozinnsäure nach Kühn konnte daher keine Verbindung erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung der von diesem Chemiker angegebenen nahe käme; die erzielten Werthe deuten vielmehr darauf hin, dass man Niederschläge erhält, die in ihrer Zusammensetzung derselben Ordnung angehören, wie ich sie bei der Fällung von möglichst säurefreien Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Oxalsäure gewonnen habe.

Die wahre Sulfozinnsäure, mag sie nun der Formel SnS_3H_2, oder einer complicirteren, condensirten Formel entsprechen, müsste danach in den von mir hergestellten Lösungen gesucht werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein ähnliches Verhalten wie die Sulfostannate auch die Sulfoantimoniate, beziehungsweise Sulfoarsenate in ihrem Verhalten gegen minder affine Säuren zeigen.



Beiträge zur Chemie des Zinns.

II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd.

von

C. Lepéz und L. Storch

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Die werthvollen Eigenschaften, die das Zinn den es enthaltenden Legirungen zu ertheilen vermag, bewirken, dass dieses Metall zu jenen gehört, die dem Analytiker bei Untersuchung von Metalllegirungen häufig begegnen. Nun sind infolge der Existenz nur weniger, constant zusammengesetzter Stanniverbindungen, die überdies auch noch wenig Annehmlichkeiten bei ihrer Verwerthung für quantitative Arbeiten bieten, wiederum nur eine sehr beschränkte Zahl von Abscheidungsmethoden des Zinns möglich und, ausser metallischem Zinn, bisher einzig das Zinndioxyd für die directe Wägung tauglich befunden worden.

Die Art der Trennung und Abscheidung des Zinns als Sulfid verlangt eine genaue Berücksichtigung der Verhältnisse, auf welche einige der eine von uns schon vor einiger Zeit [1], allerdings nicht im ganzen Umfange, hingewiesen hat. Die Fällung des Zinns als Hydroxyd, sei es durch Ammoniumsalze oder Schwefelsäure, aus seinen Lösungen hat mit Rücksicht auf die schleimige Beschaffenheit der Niederschläge viel Missliches. Viel besser und wo es angeht, auch neben der als Zinnsulfid die vortheilhafteste ist die Ausscheidung des Zinns als Metazinnsäure durch Behandlung des als Legirung vorliegenden Untersuchungsobjectes mit Salpetersäure.

H. Rose, der vorzügliche Bearbeiter und Kenner auch dieses Gebietes, hat in einer grösseren Arbeit [2] die Trennung des

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2014, 2015.

[2] Pogg. Annal. 112, 164.

Zinns von den einzelnen Metallen behandelt. In dieser Abhandlung wird zweier interessanter Erscheinungen Erwähnung gethan, die sich auf die Trennung des Zinns als Metazinnsäure beziehen, und die wir zum Gegenstande unserer Untersuchung gemacht haben. Rose machte darauf aufmerksam, dass sich diese Trennungsmethode des Zinns im allgemeinen nur für solche Oxyde eigne, die zu den stärker basischen gehören. Die schwächer basischen Oxyde können beim Abdampfen ihrer Nitratlösung leicht einen Theil ihrer gebundenen Salpetersäure verlieren und unlösliche oder schwerlösliche basische Nitrate bilden, die sich der Metazinnsäure beimengen können. Aber auch bei stärker basischen Oxyden der schweren Metalle (Kupfer, Blei) macht man häufig die Beobachtung, dass die ausgeschiedene Metazinnsäure diese enthält, wohl weil die Tendenz einer, wenn auch schwachen Säure, der Metazinnsäure, unlösliche Salze zu bilden, ins Spiel kommt.

Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuthoxyd.

Das Wismuthoxyd gehört wohl zu den schwächeren Basen; es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn dieses Metalloxyd, bei dem die beiden erwähnten Nebenreactionen mitwirken, mit Hilfe von Salpetersäure von Zinn nicht getrennt werden kann. Nun beobachtete aber H. Rose[1], dass in dem bei der Oxydation einer Wismuthzinnlegirung erhaltenen Zinndioxyd nicht allein eine beträchtliche Menge von Wismuth vorhanden sei, sondern dass auch die gewonnene Metazinnsäure eine rothgelbe Farbe besitzt. Es war zu erwarten, dass die durch diese Eigenschaft ausgezeichnete Metazinnsäure entweder ein metazinnsaures Wismuth oder ein wismuthsaures Zinnoxyd ist, da eine weitere Oxydation des Wismuthoxydes durch Salpetersäure bei Gegenwart eines zweiten Körpers, hier Metazinnsäure, nicht ausgeschlossen erschien, oder ein höheres Oxyd des Wismuths, welche Körper sich durch eine dunkle Farbe kennzeichnen, enthält, wenn auch deren Bildung in saurer Lösung bisher noch nicht beobachtet worden ist.

[1] Loc. cit.

Als Ausgangsmaterial diente eine Legirung von Zinn und Wismuth, die die Metalle im Atomverhältnis 3:2 enthielt.

Diese wurde der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration unterworfen. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,5 greift selbst in der Hitze nur sehr langsam unter Ausscheidung eines weissen Oxydationsproductes an. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 wirkt schon in der Kälte heftig ein, das Reactionsproduct ist jedoch stets weiss[1], mag die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (unter Kühlung) oder bei Wasserbadtemperatur erfolgen. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 löst die Legierung in der Kälte fast klar auf; die Lösung lässt sich mässig verdünnen und trübt sich dann nach einiger Zeit. Beim Erhitzen erfolgt Trübung unter Abscheidung eines weissen Körpers.

Lässt man die Säure in der Wärme wirken, so erfolgt die Abscheidung des weissen Oxydationsproductes sofort.

Wir waren daher nicht in der Lage, die Angabe Rose's zu bestätigen. Um noch ferner festzustellen, inwiefern die Angabe desselben Chemikers bezüglich der Reichhaltigkeit des Niederschlages an Wismuth aufrecht zu erhalten ist, wurde der beim Erhitzen der Lösung der Legirung in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 erhaltene weisse Niederschlag wiederholt mit Salpetersäure von derselben Concentration auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit Wasser gewaschen.

Das lufttrockene, nunmehr gelblich weisse Pulver enthält noch Salpetersäure und gibt beim Glühen Wasser und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs ab.

0.6240 *g* des geglühten Pulvers enthielten 0,0800 *g* Bi_2O_3 oder 12·8%, also einen ziemlich hohen Betrag an nicht auswaschbarem Wismuthoxyd, das jedenfalls zum grossen Theil als zinnsaures Wismuth vorgelegen sein musste.

---

1 Dabei ist stets ein Überschuss der Säure vorausgesetzt. Bei unzureichender Säuremenge erhält man auch bei reinem Zinn neben unangegriffenem Metall die Abscheidung eines gelblichen Körpers, der bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure weiss wird, wahrscheinlich eine Verbindung, die in naher Beziehung zum metazinnsauren Zinnoxydul steht.



Verhalten der Metazinnsäure und der Zinnsäure zu Eisenhydroxyd.

Die eingangs gemachte Bemerkung, die Trennung des Zinns als Metazinnsäure gelänge nur bei stärker basischen Oxyden, sollte es erwarten lassen, dass die Scheidung des Zinns vom Eisen nach dieser Methode aus dem Grunde nicht durchführbar sein wird, da schon die reinen Ferrinitratlösungen leicht eine Dissociation unter Abspaltung von Eisenhydroxyd beziehungsweise basischem Nitrat erleiden, wie erst bei Gegenwart eines diese Zersetzung befördernden Mittels, wie die Metazinnsäure. H. Rose macht aber die ganz eigenartige Beobachtung, wornach dieser Fall nur dann eintritt, wenn das Zinn in ganz bedeutendem Überschusse gegenüber dem Eisen vorliegt, im Gegenfalle jedoch nicht nur kein Eisen-, sondern auch keine Metazinnsäureabscheidung erfolge; beide Metalle gehen in die salpetersaure Lösung ein. Diesem seltenen Falle einer so weitgehenden Beeinflussung der Reactionen eines Metalls suchten wir näher zu treten und in erster Reihe festzustellen, welche maximale Menge des Zinns durch eine bestimmte des Eisens in Lösung erhalten wird.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Art, dass Zinn in einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von Eisennitrat gelöst wurde.

1. In der Lösung von 0,9 *g* Eisen in überschüssiger Salpetersäure wurde 1 *g* Zinn (also etwa 2 Atome der ersteren auf 1 Atom Zinn) gelöst. Es schieden sich wohl kleine Mengen Metazinnsäure aus, beim Verdünnen wurde jedoch, bis auf die Ausscheidung einer geringen Quantität eines krystallinischen Körpers, eine völlig klare Lösung erzielt.

2. 0,9 *g* Eisen wurde mit 1,5 *g* Zinn (Verhältniss von 1 : 1 Atom) in Salpetersäure gelöst. Der dabei auftretende Rückstand war beträchtlicher, beim Verdünnen entstand eine klare, gelbe, schwach opalisirende Lösung.

3. 0,9 *g* Eisen wurden mit 2 *g* Zinn gelöst. Beim Verdünnen erhält man eine trübe Flüssigkeit, neben beträchtlichem Bodensatz; die Klärung erfolgt durch Absetzen langsam, durch Filtration sehr unvollständig. Die vom unlöslichen Antheile möglichst getrennte Flüssigkeit opalisirte sehr stark.

Bei Anwendung von noch grösseren Mengen Zinn war die Menge des unlöslichen Rückstandes eine noch bedeutendere.

Danach wird die maximale Menge des Zinns, die durch Eisennitratlösung in salpetersaurer Lösung erhalten wird, durch die bei 2. gewählten Verhältnisse angedeutet, also etwa 1 Atom Zinn durch 1 Atom Eisen.

Bezüglich der erhaltenen Lösung war zu entscheiden, ob in ihr das Zinn noch als Metazinnsäure vorhanden ist, da eine Umwandlung dieser in die Orthosäure nicht ausgeschlossen war und dies als Erklärung für das Gelöstbleiben des Zinns ausreichend ist, und ob das Eisen als Eisenoxyd vorliegt, da möglicherweise durch das Zinn eine Reduction des Eisenoxyd zu Oxydul erfolgen konnte, welches durch das vorhandene Zinnnitrat gegen Salpetersäure passiv werden konnte.

Die erhaltene klare, gelbe, schwach opalisirende Eisen-Zinnnitratlösung zeigte folgende Reactionen:

Conc. Salpetersäure gibt eine gelblich weisse Fällung, die sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. Aus diesem Grunde ist eine völlige Lösung des Zinns in einer Ferrinitratlösung bei Gegenwart stärkerer Salpetersäure nicht zu erwarten.

Conc. Salzsäure bewirkt eine ganz ähnliche Fällung; diese löst sich aber in einem Überschusse concentrirter Salzsäure klar auf.

Schwefelsäure fällt im verdünnten Zustande; die Fällung verschwindet auf Wasserzusatz nicht.

Weinsäure fällt beim Erwärmen, Essigsäure fällt nicht, färbt roth. Natriumacetat fällt beim Erwärmen, Kalium- und Natriumsulfat selbst bei grosser Verdünnung; Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat fällen nicht.

Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt.

Zinnchlorür bewirkt keine völlige Entfärbung der gelben Lösung, selbst wenn es im Überschusse zugesetzt wird; eine gleich gehaltreiche Eisennitratlösung wird durch dieses Reagens jedoch völlig entfärbt.

Weinsäure und Ammoniak fällt nicht, die Lösung lässt sich längere Zeit kochen, ohne sich zu trüben. Sucht man sie jedoch über einen gewissen Punkt zu concentriren, so scheidet sich ein unlöslicher Körper aus.

Nach diesen Reactionen ist die Entscheidung, ob Metazinnsäure in der Lösung vorliegt oder nicht, nicht so leicht zu treffen. Wohl spricht das Verhalten gegen Schwefelsäure und die Sulfate für die Existenz der Metazinnsäure in der Lösung, während das gegen Salzsäure, die Chloride und Nitrate als auch gegen Weinsäure und Ammoniak gegen das Vorliegen dieser spricht.

Wir müssen daher diese Frage als eine offene betrachten, wenn wir es auch, infolge des Nichteintretens der für Metazinnsäure charakteristischen Reactionen, die durch die gleichzeitige Anwesenheit des Eisens am wenigsten beeinflusst werden dürften, für wahrscheinlicher halten, dass eine Umwandlung des Meta- in das Orthozinnhydroxyd stattgehabt hat.

Dass das Eisen ganz als Oxyd vorlag, beweist das völlig indifferente Verhalten gegen Permanganat.

Für die Bildung dieser Eisen- und Zinn enthaltenden Lösung ist es gleichgiltig, ob man in der vorerwähnten Weise verfährt, oder ob man zu bereits abgeschiedener, aber feuchter Metazinnsäure, Salpetersäure und Eisen oder eine saure Lösung von Ferrinitrat bringt, erwärmt und verdünnt.

Concentrirt man die Ferrizinnnitratlösung in der Wärme, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration Niederschläge ab, die nicht reine Metazinnsäure sind, sondern, wie schon ihre gelbe Farbe verräth, Eisen enthalten, und entschieden identisch sind mit jenen, die man bei Behandlung von Metazinnsäure mit unzureichenden Mengen saurer Ferrinitratlösung erhält.

Im Vacuum lassen sich jedoch die klaren Lösungen verdampfen; man erhält braungelbe, amorphe Rückstände, die sich in Wasser und auch in Weingeist klar auflösen, wenn die Menge des Zinns keine grössere war als jene des Eisens.

Ein so erhaltener Rückstand, der sich völlig klar in Wasser löste, wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zum constanten Gewichte getrocknet und dann der Analyse unterworfen. Die Lösung des Rückstandes zeigt ein besonderes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man nämlich in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff, so entsteht selbst nach längerer Zeit bloss eine Trübung von feinvertheiltem Schwefel; Zinnsulfid fällt erst beim

Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nieder und zwar anfangs gelb, wird jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit rasch verfärbt und endlich olivenbraun.[1] Die Trennung des Eisens von Zinn gelingt dagegen leicht bei Anwendung von Schwefelammonium unter Zusatz von Salmiak.

0,6000 *g* des vacuumtrockenen Rückstandes gaben 0,1455 *g* Fe_2O_3 und 0,2450 *g* SnO_2.

0,6718 *g* gaben 41,3 Cc. Stickstoff (auf 0° und 760 *mm* reducirt), entsprechend 0,2002 *g* N_2O_5.

Ferner wurde qualitativ eine Spur von Ammoniak nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist daher:

SnO_2	40,83% oder das Atomverhältnis	1,79
Fe_2O_3	24,25%	1,00
N_2O_5	29,80%	1,82
H_2O	5,12%	1,88

Dies entspricht der folgenden Zusammensetzung:

$$1,8\,(SnO_2H_2O) + Fe_2O_3\,1,8\,N_2O_5.$$

Um etwaige Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung derartiger Zinneisenverbindungen zu erkennen, war es wünschenswerth möglichst zinnreiche Präparate zu untersuchen. Da aber die Herstellung von klaren Lösungen bei einem höheren Verhältniss als 1 Atom Fe: 1 Atom Sn in der beschriebenen Weise schwer gelingt, wohl weil die durch die energische Wirkung der Salpetersäure auf das Zinn gebildete Metazinnsäure vermöge ihres compacten Zustandes weniger leicht durch das Eisennitrat in Lösung gebracht wird, wurde ein anderer Weg zu deren Erzeugung vorgeschlagen.

Lösungen von Ferrinitrat und Zinnchlorid von bekanntem Gehalte wurden in bestimmten Verhältnissen gemischt und durch in geringem Überschusse zugesetztes Ammoniak gefällt, die Hydroxyde durch Decantiren und schliesslich auf dem Filter sorgfältig gewaschen, um die Ammoniaksalze nach Möglichkeit zu entfernen und hierauf mit verdünnter Salpetersäure über-

---

[1] Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 16. 2014. Auch Barfoed, Metazinnsäure. J. pr. Ch. 101. 369.

gossen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher bei allmäligem Erwärmen lösen sich die Hydroxyde zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die so erhaltenen Lösungen sind frei von jeder Opalescenz, wenn das atomistische Verhältnis zwischen Eisen und Zinn 1 : 1 nicht übersteigt. Ist ein höherer Betrag von Zinn vorhanden, so opalisiren sie und zwar umsomehr je zinnreicher sie sind. Lösungen, welche Zinn und Eisen im Atomverhältnis 2:1, beziehungsweise 3 : 1, enthielten, wurden im Vacuum verdampft. Die gewonnenen vacuumtrockenen Rückstände enthielten Salpetersäure und eine Spur Ammoniak, lösten sich aber nicht mehr völlig im Wasser auf.

Der Trockenrückstand bei einem Verhältnisse von 2 Sn : 1 Fe gab bei der Analyse (auf ammoniakfreie Substanz berechnet):

SnO_2 63,21%
Fe_2O_3 16,89 "
$N_2O_5 + H_2O$ 19,90 "

entsprechend $4\,(SnO_2H_2O) + Fe_2O_3 . 1.1\,N_2O_5$;

jener bei einem Verhältnisse von 3 Sn : 1 Fe (gleichfalls für die ammoniakfreie Substanz).

SnO_2 66,88%
Fe_2O_3 11,92%
$N_2O_5 + H_2O$ 21.20%

entsprechend $6\,(SnO_2H_2O) + Fe_2O_3\ 1,6\,N_2O_5$.

Es enthalten demnach diese Niederschläge, entgegen der von uns anfangs gehegten Ansicht, ganz bemerkenswerthe Mengen Salpetersäure, so dass diese als ein wesentlicher Bestandtheil der Niederschläge und somit auch des gelösten Körpers anzusehen ist, wenn auch die beigefügten Zahlen erkennen lassen, dass die Annahme constant zusammengesetzter Nitrate des Eisens nicht wohl zulässig erscheint. Eisennitrat, selbst basisches[1], hat demnach die Fähigkeit, fertig gebildete Metazinnsäure in Orthozinnsäure überzuführen und in Lösung befind-

[1] Wie aus dem Vergleiche des Verhaltens des völlig löslichen, zuerst analysirten Rückstandes und dem weiter unten angegebenen Verhalten des gelösten Zinnhydroxyds hervorgeht.

liches Orthozinnnitrat von der Umwandlung in unlösliche Metazinnsäure zu schützen.[1]

Bei der Herstellung der gemengten Hydroxyde des Eisens und des Zinns wurde die Beobachtung gemacht, dass diese nach dem Auswaschen der neutralen Ammoniaksalze anfangen, sich in Wasser zu lösen und es konnte in diesem Zeitpunkte durch Vertheilen des Niederschlags in Wasser und Erwärmen eine völlig klare, gelbe Lösung erhalten werden. Diese Lösung wird durch die Vermittelung einer sehr kleinen Menge von freiem Ammoniak bewirkt; denn sucht man ihr den Ammoniakgehalt durch längere fortgesetzte Dialyse zu entziehen, so erstarrt die Lösung gelatinös, wird jedoch durch eine geringe Ammoniakzufuhr wieder klar. Wir haben hier also den entgegengesetzten Fall, als er früher beobachtet worden ist; bei den salpetersauren Lösungen ist es die Löslichkeit des Eisenoxyds in Salpetersäure, welche das Zinnhydroxyd in Lösung erhält, hier wieder die Löslichkeit des Zinnhydroxyd in Ammoniak, welche das unlösliche Eisenhydroxyd in gleicher Weise beeinflusst. Auch bei relativ eisenreichen Hydroxydgemengen konnte die Lösung bewirkt werden, allerdings reicht da das blosse Erwärmen mit Wasser,

---

[1] Versuche mit separat erzeugtem Zinnnitrat führten nicht zum Ziele. Das durch Ammoniak aus Zinnchloridlösung gefällte und mit heissem Wasser gewaschene Hydroxyd ist in Salpetersäure auch beim Erwärmen unlöslich. Wenn es mit kaltem Wasser gewaschen wird, so zeigt sich meist die Erscheinung, dass das Hydroxyd nach dem Auswaschen der Ammoniaksalze allmählich in Lösung geht. Aus solchen Lösungen kann es durch Ammoniumcarbonat oder Essigsäure gefällt werden. Beide so erhaltenen Präparate erwiesen sich aber als in Salpetersäure unlöslich. Bloss auf einem Wege gelingt es ein, wenn auch nicht reines Zinnnitrat herzustellen und zwar durch Einfliessenlassen von gelöstem zinnsaurem Kalium in überschüssige, verdünnte und kalte Salpetersäure. Die Lösung ist farblos, klar und gibt frisch bereitet mit Zinnchlorür keine Metazinnsäurereaction. Nach kurzer Zeit ($1/2$ Stunde) kann jedoch mit Hilfe dieses Reagens die Bildung der Metaverbindung constatirt werden, eine Trübung war jedoch noch nicht eingetreten; dies geschieht erst nach längerem Stehen. Ein grösserer Gehalt an freier Salpetersäure verlangsamt diese Umwandlung. Die freie Salpetersäure wirkt demnach in einer Zinnnitratlösung der Bildung der Metaverbindung ebenso entgegen, wie freie Salzsäure bei der Umwandlung von Orthozinnchlorid in Metachlorid (Rose, Löwenthal).

Beim Erhitzen trüben sich die Lösungen, gleichviel ob mehr oder weniger freie Säure vorhanden ist, sofort.



respective die Spuren von Ammoniak, die den Niederschlägen noch anhängen, nicht mehr aus, sondern es muss noch eine geringe Menge Ätzammoniak zugegeben werden. Die so erhaltenen Lösungen, welche auf 1 At. Fe 1 respective 2 At. Sn enthalten, sind weit weniger haltbar als die sauren, sie gelatiniren nach mehrtägigem Stehen von selbst.

Alle diese Lösungen aber werden durch Zusatz von Salzen gefällt, gleichgiltig ob Chloride, Nitrate oder andere Salze zugefügt werden.

Wir unternahmen noch den, nach den vorhergehenden Erörterungen wohl ziemlich überflüssigen Versuch, derartige Lösungen durch Vereinigen von löslichem Zinnhydroxyd zu erzeugen.

Lösliches Zinnhydroxyd.

Jene Beobachtung, die zur Herstellung von, durch geringe Mengen von Ammoniak veranlasste Lösungen von Eisen- und Zinnhydroxyd führte, machte in uns die Hoffnung rege, auch ein reines Zinnhydroxyd in derartige Lösung überführen und derart ein Material erhalten zu können, wie wir es für den angedeuteten Versuch brauchten.

Wird Zinnhydroxyd aus Zinnchloridlösung mit nur wenig überschüssigem Ammoniak in der Kälte gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und auf dem Filter längere Zeit zur Verdrängung der Ammoniaksalze mit kaltem Wasser gewaschen, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Zinnhydroxyd in Wasser auflöst. Die Lösung enthält nurmehr Spuren von Ammonsalzen, ist in der Kälte völlig haltbar, lässt sich aber nicht kochen, ohne sich zu trüben. Werden aus ihr durch Dialyse die letzten Spuren von Ammoniaksalzen entfernt, so lässt sich aus ihr durch Kochen jegliche Spur freien Ammoniaks entfernen. Das Einkochen der Lösung kann bis zu einer steifen Gallerte geschehen, diese löst sich beim Erwärmen mit Wasser aber nicht mehr völlig klar. Im Vacuum über Schwefelsäure verdampft gibt die Lösung farblose, durchsichtige, glasglänzende Stücke, die in Wasser unlöslich sind und nach dem Erhitzen wasserfreies Zinnoxyd in Gestalt glasglänzender, durchsichtiger Stücke von honiggelber Farbe zurücklassen. Die vacuumtrockene Substanz enthält 9,4% Wasser; das Hydrat

SnO_2H_2O, wie es Fremy[1] und Weber[2] durch Trocknen von Ortho-, respective Metazinnsäure im Vacuum erhielten, verlangt 10,72%.

Durch öfteres Einkochen und darauffolgendes Dialysiren erzielt man endlich eine schwach opalisirende Flüssigkeit, die auf Lakmus sauer reagirt[3], aber Metazinnsäure in grosser Menge enthält; denn wird diese Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt, so wird das gesammte Zinn ausgefällt.

Eine derart hergestellte (sowohl durch einfaches Waschen des Hydroxyds als auch durch Dialyse) Zinnhydroxydlösung wurde nun mit durch Dialyse erzeugten Eisenhydroxyd vereinigt; unter allen Verhältnissen entsteht dann aber sofort die Ausscheidung von Zinn und Eisen enthaltenden Niederschlägen.

In ähnlicher Art wie beim Eisen wurde die Einwirkung anderer Nitrate, u. zw. vornehmlich solcher Metalle, die Sesquioxyde bilden, auf Metazinnsäure untersucht. Gewöhnlich wurde unter Wasser aufbewahrte Metazinnsäure mit der sauren Nitratlösung übergossen, auf dem Wasserbade stark concentrirt und nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen kalten Wassers verdünnt (1. Verfahren) oder es wurde (2. Verfahren) in die stark saure Nitratlösung metallisches Zinn eingetragen und durch Erwärmen oxydirt. Nachher wurde auch diese Lösung in oben beschriebener Art weiter behandelt. Die in der einen oder anderen Weise erhaltenen Nitratlösungen wurden filtrirt und das klare Filtrat auf Zinn geprüft. Dabei zeigte sich Folgendes:

Chromnitrat wirkt ähnlich wie das Eisensalz; die Lösung ist reich an Zinn, lässt jedoch einen Theil desselben bei längerem Stehen fallen. Das Verhalten gegen Salze ist bezüglich der Hauptreactionen dasselbe, wie bei den eisenhaltigen Zinnlösungen.

Bei Verwendung von Cerinitrat geht kein Zinn oder höchstens Spuren in Lösung; allerdings wurde hier nach dem 2. Verfahren gearbeitet, bei welchem eine Reduction des Cerinitrats zu Cerosalz möglich ist.

---

[1] J. B. 1847, 1848. 438.

[2] Pogg. Ann. 122. 358.

[3] Vgl. Graham, Compt. rend. 59. 174.

Aluminiumnitrat, Uranylnitrat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Kupfernitrat lösen keine Metazinnsäure.

Schliesslich wurde noch der Versuch zur Entscheidung der Frage angestellt, ob Eisensalze anderer Säuren eine ähnliche lösende Wirkung auf Metazinnsäure ausüben. Doch waren wir hier, wenn nicht Salze schwacher Säuren in die Untersuchung einbezogen werden sollten, in der Wahl der Salze ziemlich beschränkt. Eine saure Chloridlösung ist nicht anwendbar, da Salzsäure bekanntlich Metazinnsäure löst. Dagegen war die Wirkung von Ferrisulfat zu untersuchen, schon deshalb interessant, weil Sulfate und freie Schwefelsäure bei den Nitratlösungen als Fällungsmittel wirken. Dieser Fall wurde daher näher untersucht.

1. Metazinnsäure wurde mit einer sauren Ferrisulfatlösung übergossen und ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen, der andere Theil auf dem Wasserbade nach früher geschilderter Art behandelt. Die filtrirten Lösungen waren in beiden Fällen zinnfrei.

2. Ferrisulfat wurde unter Zusatz von conc. Schwefelsäure mit Metazinnsäure gemengt und die Masse so stark erhitzt, dass ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure abrauchte. Hierauf liesen wir die breiige Masse erkalten und brachten eine Hälfte derselben in heissem Wasser zur Vertheilung, während wir die andere Hälfte unter Vermeidung einer beträchtlicheren Temperaturerhöhung in kaltes Wasser einrührten. Nach dem Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Rückstandes wurde auf Zinn geprüft. Die heiss bereitete Lösung enthielt kein Zinn, die kalt bereitete dagegen grössere Mengen desselben, wenngleich sie anscheinend nicht so zinnreich war, als wie die Nitratlösungen. Beim Erhitzen lässt diese Lösung alles Zinn fallen, hält sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang klar.

Die im obigen mitgetheilten Beobachtungen, besonders jene, welche sich auf die wahrscheinliche Umwandlung des Metazinnhydroxyds in das Orthohydrat beziehen, laden zu weiteren Versuchen über die interessanten Isomerieverhältnisse der Hydroxyde des Zinns ein, die augenscheinlich zur Lösung des Problems im Sinne der Massenwirkung führen müssen, wozu schon mancherlei Anhaltspunkte gewonnen sind.

Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren

von

Dr. **Fritz Blau.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen ist eine so häufig auszuführende Operation, dass Neuerungen, die gestatten, dieselbe weitaus schneller und zugleich sicherer zu erzielen, wohl allgemein willkommen geheissen werden dürften.

In Folgendem will ich eine der zumeist gebräuchlichen Verbrennungsmethode im offenen Rohr sich auf das engste anschliessende und ohne wesentliche Mühe und Kosten leicht einzurichtende Modification beschreiben, die ich durch eine Reihe von Analysen als vollkommen zweckentsprechend erkannt habe, und die inzwischen auch von Anderen adoptirt und mit völlig zufriedenstellendem Erfolge angewandt wurde.

Der von mir durch längere Zeit benutzte Apparat besteht aus einem 114 *cm* langen Verbrennungsrohr, das, in einem 85 *cm* langen (Glaser'schen) Ofen liegend, hinten 10, vorne 19 *cm* aus demselben hervorragt.

An das Rohr sind nacheinander ein Chlorcalciumrohr (nicht unter 30 *g* Chlorcalcium enthaltend) und zwei Absorptionsröhren, jede zu zwei Drittel mit Natronkalk (nicht unter 20 *g*), zu ein Drittel mit Chlorcalcium gefüllt, angesetzt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 *mg* zu, kann also beliebig oft benützt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse durch frischen zu ersetzen, daher dasselbe zweck-

mässig mit gut eingeschliffenen Glasstoppeln versehen ist. An die Absorptionsröhren schliesst sich ein Schwefelsäure enthaltender Indicator von möglichst kleinem Volumen, doch nicht unter 1 *dm* hoch, endlich folgt eine unten tubulirte Mariotte'sche Flasche von 2 *l* Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist; sie dient als ein gleichmässig wirkender, niemals versagender Aspirator (man saugt mittelst einer Wassersäule von etwa 10 *cm*).

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 *cm* Länge (vom vorderen Ende des Ofens bis 25 *cm* vom hinteren Ende desselben reichend), bestehend aus Kupferdrahtnetzrollen (etwa sechs von je 10 *cm* Länge), die fest gerollt überall an den Wänden des Rohres gut anliegen. Die Drahtnetze werden, bevor der vorderste Theil des Rohres gefüllt wird, so lange im Sauerstoffstrom erhitzt, als sie noch dieses Gas aufnehmen, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom wieder reducirt und nun nochmals oxydirt, wodurch eine sehr wirksame Oberfläche erhalten wird. Das dazu zu benützende Kupferdrahtnetz enthalte circa 75 Drähte von 0·3 *mm* Durchmesser auf den Decimeter.[1]

Hat man auf halogenhaltige Substanzen Rücksicht zu nehmen, so ist die vorderste Kupferdrahtnetzspirale durch eine Silberdrahtnetzrolle zu ersetzen.

Das Rohr ragt, wie schon erwähnt, 19 *cm* aus dem Ofen hervor; in diesem vordersten Theil befindet sich, 6 *cm* vor dem Ofen beginnend und 3 *cm* vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, entfernt endend, eine 10 *cm* lange Schicht reinen körnigen Bleisuperoxyds, eingeschlossen zwischen zwei ganz schmalen Kupferdrahtnetzröllchen. Das Bleisuperoxyd, das, wie bekannt, zur Absorption von Stickoxyden und schwefeliger Säure dient, wird innerhalb eines kleinen, längs des Rohres verschiebbaren Luftbades auf etwa 160° erwärmt.

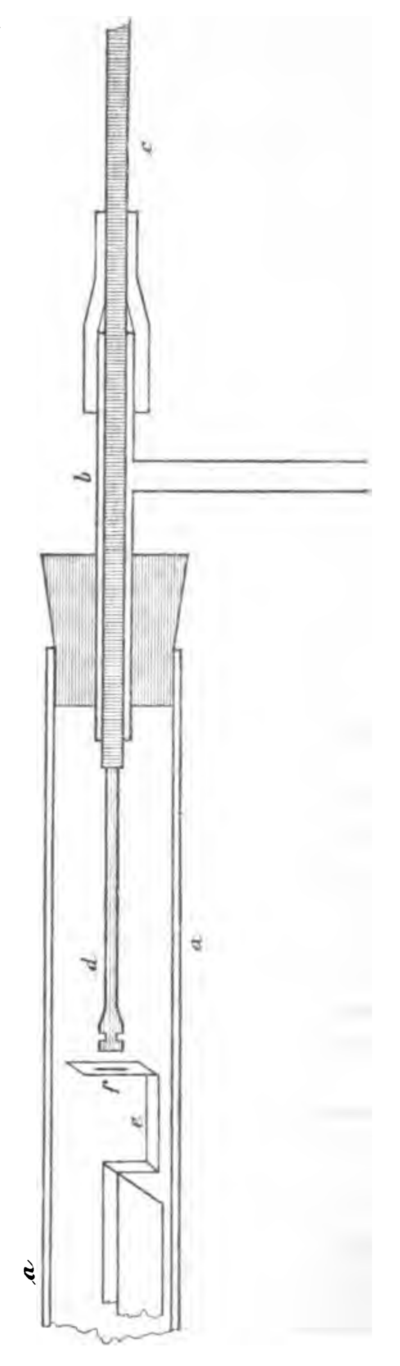
Das hintere Ende des Rohres trägt mittelst eines einfach gebohrten Kautschuks einen sehr leicht herzustellenden kleinen

[1] Ich empfehle gerade dieses Drahtnetz, das Handelswaare ist, zu verwenden, weil es nur an seiner äussersten Oberfläche Sauerstoff aufnimmt und in Folge dessen niemals zerfällt. Dies gilt von dickeren Drähten nicht. Der Grund liegt wohl in der durch das Ziehen zu Draht von verschiedener Dicke in verschiedener Weise veränderten physikalischen Beschaffenheit.



Apparat — das einzige wesentlich Neue an der ganzen Einrichtung —, der den Zweck hat, das Schiffchen innerhalb des Rohres verschieben zu können, selbstverständlich bei vollkommenem Abschluss gegen aussen.

Seine Einrichtung wird durch die beigegebene Zeichnung deutlich.



Er besteht aus einem *T*-Rohr, dessen seitlicher Ansatz zur Luft-, respective Sauerstoffzuführung dient; der horizontale Schenkel *b* ist 10 *cm* lang und hat ein Lumen von etwa 3 *mm*; durch denselben ist ein Glasstab von nur so viel geringerer Dicke, dass er ohne Reibung innerhalb *b* verschoben werden kann, gesteckt und mittelst eines dickwandigen, englumigen, 4 *cm* langen Kautschukschlauches, der zugleich über das Rohr *b* und über den Stab *c* geschoben ist, so mit *b* verbunden, dass er *b* (und damit auch das Verbrennungsrohr) von der äusseren Luft völlig abschliesst, zugleich aber mit nur geringer Reibung nach Belieben innerhalb *b* hin- und hergeschoben werden kann.

Dieser Verschluss ist bei Anwendung von gutem Kautschukmaterial, und wenn die Differenz zwischen der Dicke des Glasstabes und dem äusseren Durchmesser von *b* keine unnöthig grosse ist, vollkommen dicht;

sollte die Reibung etwas gross sein, so bringt man eine Spur Federweiss (Magnesiumsilicat) in den Schlauch.

In das Ende des (4 *dm* langen) Glasstabes ist ein Platindraht von 10 *cm* Länge und 1 *mm* Durchmesser eingeschmolzen; derselbe ist an seinem vorderen, mit *d* bezeichneten Ende plattgeschlagen und durch Ausfeilen zu einem Haken gestaltet.

Das Platinschiffchen trägt einen Ansatz, dessen Form durch die Zeichnung wohl vollkommen deutlich ist, aus starkem, 4—5 *mm* breitem Platinblech, in dessen senkrecht aufgebogenem (vom Schiffchen abgekehrten) Ende ein vertikaler Schlitz (*f*) von 1 *mm* Breite und 3—4 *mm* Länge sich befindet.

Schiebt man den Glasstab *c* vorwärts, so dass der Haken in den Schlitz *f* fällt und dreht man den Stab 90° um seine Axe, so sitzt der Haken, und das Schiffchen ist mit dem Glasstabe fix verbunden, kann also bei völligem Luftabschluss von aussen im Rohr hin- und hergeschoben werden.

Diese Beweglichkeit benütze ich zur Regulirung des Verbrennungsganges, und es ist ohne jede Erörterung klar, dass man dieselbe ausserordentlich viel feiner gestalten kann, als wenn man, wie bisher, durch Anzünden, respective Auslöschen von Brennern, Auflegen von Kacheln, Einschieben von Eisenringen die Hitze verstärkt oder verringert.

Man erzielt durch die beschriebene Einrichtung zunächst den Vortheil, dass man die Verbrennung mit fast vollständiger Gleichmässigkeit leiten kann, und eine einfache Rechnung lehrt, dass dann, wenn in jedem Zeittheilchen wirklich eine annähernd gleiche Menge von Verbrennungsproducten erzeugt wird und man nicht unnöthig viel Substanz anwendet, ein Zeitraum von 20 Minuten weitaus hinreichend ist, um die Verbrennung so weit zu bringen, dass nur noch übrig bleibt, die kohligen Ausscheidungen durch Sauerstoff zu oxydiren und diesen durch trockene Luft zu ersetzen, ohne dass desshalb ein besonders rascher Gang nöthig wäre.

Dazu kommt, dass man ein Zuschnellwerden des Ganges nicht befürchten muss, da man in jenem Momente, wo die gestattete Grenze der Geschwindigkeit überschritten werden könnte, diese durch Zurückziehen des Schiffchens fast augenblicklich bis

zu jedem gewünschten Grade mässigen kann, während, im Falle das Schiffchen nicht beweglich ist, ein zu rascher Gang von den nachtheiligsten Folgen begleitet wird, da derselbe auch nach dem Entfernen der Wärmequelle längere Zeit anhält, so lange nämlich das Rohr selbst noch heiss ist.

Ferner kann die Verbrennung von dem Moment, wo das Schiffchen im Rohr und der Apparat geschlossen ist, sogleich mit voller Geschwindigkeit begonnen werden, ja, es schadet nichts, wenn gerade zu Anfang dieselbe etwas grösser wird als später gestattet wäre, da ja die Gase zunächst doch nicht über die „Verbrennungszone“ hinausgetrieben werden und das, was zuerst durch die Apparate streicht, nur reine trockene Luft ist.

Soll eine Analyse ausgeführt werden, so wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd auf 160 bis 180° erwärmt, der hintere Theil des Ofens dagegen vor der Hitze des vorderen, zum Glühen gebrachten, durch Herausnehmen der Eisenkerne bis auf einen oder zwei ganz hinten befindliche und eventuell (bei flüchtigen Substanzen) durch einen Asbestschirm geschützt.

(Man heizt bis ungefähr 5 *cm* über das Kupfer hinaus.)

Während des Anheizens werden die nöthigen Wägungen ausgeführt.

Glüht der Ofen — ein Erhitzen bloss zur schwachen Rothgluth ist entschieden zu verwerfen —, so setzt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen ins Rohr, verkuppelt es mit dem Haken, verbindet den Indicator mit dem Aspirator, öffnet den Hahn des letzteren vorsichtig, aber so weit, dass er in gleicher Zeit mehr Luft wegzusaugen im Stande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann, schiebt nun das Schiffchen an die passende Stelle, die man bei einiger Übung in 1—2 Minuten gefunden hat, und verbrennt in einem Luftstrom, der stark genug ist, um zu verhindern, dass etwas von der Substanz oder deren Zersetzungsproducten zu weit zurücksublimire (damit man nicht gezwungen wird, zum Schlusse auch den Glasstab zum Glühen zu erhitzen, da er in diesem Falle deformirt werden könnte). Bei einiger Vorsicht wird dieser Fall kaum jemals eintreten, sollte es doch einmal geschehen, so ist

der Schaden nach beendigter Verbrennung in einigen Minuten reparirt.

In dem Masse, als der Gang träger wird, rückt man das Schiffchen vorwärts, schliesslich bis in den glühenden Theil des Rohres, schiebt die noch fehlenden vorgewärmten Eisenringe ein, erhitzt sie zum Glühen und ersetzt den Luftstrom durch einen kräftigen Sauerstoffstrom, der, wenn er bis zum reducirten Kupfer gedrungen ist, geradezu stürmisch durchgeleitet werden kann, da ja das Gas völlig aufgenommen wird.

Ist das Kupfer gesättigt, was sich durch einen rascheren Gang der Blasen durch den Indicator und Aspirator bemerklich macht, so wird der Sauerstoffstrom sogleich durch einen ziemlich kräftigen Luftstrom wieder ersetzt, ohne dass man abwartet, bis der erstere bis zum Indicator gedrungen wäre, nimmt den Aspirator ab und weist nach kurzer Zeit den Sauerstoff und bald darauf die nachströmende Luft nach.

Das im vordersten Theile des Rohres sich condensirende Wasser wird während der zweiten Hälfte der Verbrennung durch Verschieben des erhitzten Kästchens bis zum Stoppel ins Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einführung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate, beträgt durchschnittlich 30—35 Minuten, niemals ist man gezwungen, die Zeit von 50 Minuten zu überschreiten, häufig aber kann man noch weit schneller arbeiten, wie auch meine Beleganalysen zeigen, die ich hier anschliessen will.

A. Rohrzucker.

I. 0·2283 *g* Substanz gaben 0·1319 *g* Wasser und 0·3525 *g* Kohlensäure.

II. 0·2091 *g* Substanz gaben 0·1211 *g* Wasser und 0·3220 *g* Kohlensäure.

III. 0·2025 *g* Substanz gaben 0·1196 *g* Wasser und 0·3122 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2116 *g* Substanz gaben 0·1177 *g* Wasser und 0·3241 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
	I	II	III	IV	
H	6·43	6·45	6·61	6·19	6·45
C	42·11	42·00	42·05	41·77	42·10
Dauer der Verbrennung in Minuten	35	30	19	14.	

B. Naphtalin.

I. 0·1917 *g* Substanz gaben 0·1057 *g* Wasser und 0·6580 *g* Kohlensäure.

II. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* Wasser und 0·6187 *g* Kohlensäure.

III. 0·1588 *g* Substanz gaben 0·0904 *g* Wasser und 0·5469 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1768 *g* Substanz gaben 0·0961 *g* Wasser und 0·6062 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_8$
	I	II	III	IV	
H	6·13	6·04	6·32	6·04	6·26
C	93·61	93·48	93·93	93·51	93·74
Dauer der Verbrennung in Minuten	40	30	29	24.	

C. Benzoësäure.

I. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·0778 *g* Wasser und 0·4577 *g* Kohlensäure.

II. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·0892 *g* Wasser und 0·5108 *g* Kohlensäure.

III. 0·1904 *g* Substanz gaben 0·0874 *g* Wasser und 0·4813 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2022 *g* Substanz gaben 0·0896 *g* Wasser und 0·5100 *g* Kohlensäure.

V. 0·1495 *g* Substanz gaben 0·0674 *g* Wasser und 0·3784 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_7H_6O_2$
	I	II	III	IV	V	
H	4.76	4·92	5·11	4·93	5·02	4·93
C	68·51	69·03	68·94	68·79	69·03	68·84
Dauer der Verbrennung in Minuten ...	45	30	29	31	10.	

D. Colchicin.

I. 0·1876 *g* Substanz gaben 0·1024 *g* Wasser und 0·4536 *g* Kohlensäure.

II. 0·1759 *g* Substanz gaben 0·0997 *g* Wasser und 0·4263 *g* Kohlensäure.

III. 0·1870 *g* Substanz gaben 0·1071 *g* Wasser und 0·4516 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6$
	I	II	III	
H	6·08	6·31	6·38	6·08
C	65·94	66·20	65.86	66·15
Dauer der Verbrennung in Minuten	47	50	38.	

E. α-Dipyridyl.

0·2210 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* Wasser und 0·6208 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$
H	5·40	5·14
C	76·61	76·87
Dauer der Verbrennung in Minuten .	35.	

F. α-Dipiperidyl.

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* Wasser und 0·4335 *g* Kohlensäure.

II. 0·14375 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Wasser und 0·3760 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
	I	II	
H	11·78	11·85	11·92
C	71·52	71·34	71·37
Dauer der Verbrennung in Minuten	48	50.	

G. Nicotinsäure.

0·1858 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* Wasser und 0·4000 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
H	3·98	4·07
C	58·71	58·51
Dauer der Verbrennung in Minuten	30.	

H. γ-Pyridincarbonsäure.

I. 0·1759 *g* Substanz gaben 0·0617 *g* Wasser und 0·3758 *g* Kohlensäure.

II. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·0723 *g* Wasser und 0·4343 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5NO_2$
	I	II	
H	3·90	3·96	4·07
C	58·27	58·26	58·51
Dauer der Verbrennung in Minuten	37	33.	

Ich will hier noch einige Analysenzahlen anschliessen, die mir mein Freund Herr Dr. Hugo Strache, der sich seit einiger Zeit meines Verfahrens bedient, bereitwilligst zur Verfügung stellte, wofür ich ihm meinen besten Dank sage. Sie sind einer inzwischen vorläufig publicirten Arbeit entnommen.

a) Cinchomeronaminsäure.

0·1841 *g* Substanz gaben 0·0642 *g* Wasser und 0·3440 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
H....	3·88	3·62
C....	50·96	50·57.

b) Cinchomeronaminsaures Silber.

0·2159 *g* Substanz gaben 0·0400 *g* Wasser und 0·2427 *g* Kohlensäure, das zurückbleibende Silber wog 0·0856 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Ag$
H.....	2·06	1·84
C.....	30·66	30·78
Ag....	39·65	39·54.

c) Cinchomeronsäure-Imid.

0·1923 *g* Substanz gaben 0·0465 *g* Wasser und 0·4003 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4N_2O_2$
H.....	2·68	2·71
C.....	56·77	56·72.

d) Saurer Cinchomeronsäureäthylester.

0·1782 *g* Substanz gaben 0·0754 *g* Wasser und 0·3615 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
H.....	4·71	4·63
C.....	55·33	55·37.

e) Silbersalz des sauren Cinchomeronsäure-äthylesters.

0·2174 *g* Substanz gaben 0·0487 *g* Wasser und 0·2826 *g* Kohlensäure; es hinterblieben 0·0780 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8NO_4Ag$
H.....	2·49	2·66
C.....	35·45	35·76
Ag....	35·88	35·74.

Die Verbrennungsdauer wurde nicht genau gemessen, war aber meist kürzer als 40 Minuten.

Her Rudolph Jahoda stellte mir ebenfalls eine Anzahl, im Laufe einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit nach meiner Modification des Verbrennungsverfahrens gewonnener Analysenresultate zur Verfügung, wofür ich hiemit meinen besten Dank ausspreche. Die Zeit von $^3/_4$ Stunden wurde nie überschritten.

α) Orthonitrobenzylsulfid.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S$
	I	II	
H.....	4·22	4·03	3·94
C.....	55·33	55·08	55·26.

β) Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $2(HCl)(C_6H_4CH_2NH_2)_2S$
H.....	5·95	5·27	5·68
C.....	52·84	52·88	52·91.

γ) Platindoppelsalz des vorigen Körpers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(PtCl_4)(C_6H_4CH_2NH_2HCl)_2S$
H.....	2·47	2·75
C.....	25·53	25·72
Pt	29·51	29·71.

δ) Orthoamidobenzylsulfid (freie Base).

In 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NH_2)_2S$
H.....	6·35	6·55
C.....	68·70	68·85.

Aus den angeführten Verbrennungszeiten ersieht man, dass meine Modification in Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung jeder bisher bekannten überlegen ist.

Von Versuchen, die Verbrennungsdauer abzukürzen, ist zunächst die Kopfer'sche Methode zu erwähnen, doch leidet sie an dem Fehler, dass die Richtigkeit der Analysenresultate von dem Verhältniss der Menge des zugeführten Sauerstoffes zur gleichzeitig zu verbrennenden Substanzmenge abhängig ist. Sie ist übrigens, auch davon abgesehen, nicht allgemein anwendbar.[1]

Das sich diesem Verfahren anschliessende Lippmann-Fleissner'sche ist von dem erwähnten Fehler frei und dem Kopfer'schen unbedingt überlegen.[2]

---

[1] Siehe Monatsheft VII, S. 573.

[2] Monatsheft VII, S. 9.

Aber einerseits erreichen die beiden angeführten Methoden mein Verfahren bei weitem nicht an Schnelligkeit, anderseits gibt es Substanzen, die ausserordentlich schwer verbrennliche Gase abgeben, für die eine so kurze Verbrennungszone, wie sie in beiden Fällen benützt wird, und eine Temperatur, die jedenfalls bedeutend unter der liegt, wie man sie im Glaser'schen (oder einem ähnlichen) Ofen erzeugt, nicht zur völligen Oxydation genügt.

So konnte ich Colchicin in der Zeit von $1^{1}/_{2}$ Stunden mit Anwendung des Lippmann-Fleissner'schen Verfahrens nicht mit gutem Resultate verbrennen.

Wie immer man übrigens über die verschiedenen Verbrennungsmodificationen urtheilen mag, so ist es doch immer klar, dass eine lange Verbrennungszone, die stark erhitzt wird, mehr Sicherheit bieten muss als eine kurze, mässig erhitzte, und dies ist der Grund, wesshalb ich mich bei der Ausarbeitung meines Verfahrens dem alten und bewährten, im langen Ofen zu verbrennen, angeschlossen habe.

Was die Füllung der Verbrennungszone anbelangt, so war ich auf ein Material bedacht, das eine bedeutende Oberfläche bietet und im Raume gleichmässig vertheilt ist, ohne aber diesen stark zu erfüllen.

Die letzteren zwei Bedingungen werden von dem gewöhnlichen körnigen Kupferoxyd nicht besonders erfüllt, denn dieses gruppirt sich von selbst, wenigstens nach einiger Zeit so, dass im unteren Theile des Rohres die Körner dichter liegen als im oberen, wodurch, wenn auch nicht gerade ein Kanal entsteht, doch die Gase vorwiegend den oberen Theil des Rohres passiren werden.

Andererseits nimmt das Material selbst ein bedeutendes Volumen ein, wodurch die Gase zu schnellerem Durchstreichen gezwungen werden.

Um die letzte Bemerkung zu verdeutlichen, will ich ein etwas extremes Beispiel benützen. Nehmen wir an, die Verbrennungszone enthalte 100 cm^3 und die Durchgangsgeschwindigkeit der Gase sei 2 cm^3 per Secunde.

Ist die Verbrennungszone nun zu einem Zehntel mit Oxydationsmaterial erfüllt, so nehmen die Gase den Raum von 90 cm^3

ein und werden daher 45 Secunden in der Zone verweilen. Erfüllt dagegen das Oxydationsmaterial neun Zehntel des Raumes, so bleiben nur 10 cm^3 für die Gase, die dann schon in 5 Secunden den Raum passiren werden.

Man sieht daraus, dass unter sonst gleichen Umständen in dem ersten Falle irgend eine Substanzmenge mit neunfach grösserer Geschwindigkeit total verbrannt werden kann, wie im zweiten.

Will man doch körniges Kupferoxyd anwenden, so ist es rathsam, dasselbe vor der ersten Analyse seiner ganzen Länge nach wenigstens oberflächlich zu reduciren und wieder zu oxydiren, wodurch es bedeutend an Wirksamkeit gewinnt.

Der Lippmann-Fleissner'sche Kupferoxydasbest ist in fast jeder Beziehung ausgezeichnet, nur kommt es, besonders wenn man längere Schichten anwendet, leicht vor, dass Verstopfung eintritt.

Es ist vortheilhaft, demselben etwa 10 *g* moleculares Silber zuzusetzen (Halogene).

In letzter Zeit wurde von Dudley Mangansuperoxyd (respective Manganoxyduloxyd) vorgeschlagen.

Dieses Material mag als Oxydationsmittel ganz ausgezeichnet sein, es hat aber einen principiellen Fehler, der vielleicht in der Praxis weniger zu Tage tritt, der mich aber bisher abgehalten hat es zu versuchen; den nämlich, dass es je nach der Temperatur und der Atmosphäre, in der es sich befindet, im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen oder abzugeben.

Da nun die Temperatur bei Verbrennungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann und die Natur des umgebenden Gases in verschiedenen Phasen verschieden ist, so mag es leicht geschehen, dass, während Sauerstoff durchgeleitet wird, dieser in grossen Mengen aufgenommen wird, wodurch Zeit verloren geht, und dass dann, wenn der Sauerstoffstrom durch einen Luftstrom ersetzt wird, dieser beständig Sauerstoff wegführt, so dass beim Prüfen, ob noch Sauerstoff nachweisbar ist, der glimmende Span sich noch längere Zeit entflammt, wenn schon ein bedeutendes Luftquantum das Rohr durchstrichen hat und die Absorp-

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XXI, S. 3172.

tionsapparate mit einer an Sauerstoff reicheren, also schwereren Luft erfüllt sind. Bei Verwendung von möglichst wenig Material wird dieser Fehler gewiss auf ein Minimum reducirt, so dass Manganoxydasbest vielleicht Vortheile verspricht.

Die Anwendung von Natronkalk statt der Kalilauge bei Verbrennungen ist nicht neu, verdient aber bei der bedeutend grösseren Absorptionsfähigkeit desselben für stark durch fremde Gase verdünnte Kohlensäure eine grössere Anwendung.

Wie immer man übrigens die Details des Verbrennungsapparates gestalten mag, die Regulirung der Temperatur durch Verschieben des Schiffchens im Rohr wird unter allen Umständen gegenüber der bisher üblichen ziemlich rohen Regulirung immer eine bedeutende Zeitersparniss und eine beträchtlich vergrösserte Sicherheit der Ausführung nach sich ziehen müssen.

Notiz zur Darstellung von Mono- und Di-Brompyridin

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Diese beiden Körper wurden zuerst von Hofmann aus salzsaurem Pyridin und Brom im geschlossenen Rohr bei etwa 200° dargestellt.

Ciamician und Silber (Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. 722) haben, Hofmanns Versuche wiederholend, die Ausbeute angegeben. Sie erhielten aus 100 *g* Pyridin 60 *g* des Ausgangsmaterials zurück, und gewannen 26 *g* Mono-Brom- und 42 *g* Di-Brompyridin. (Ich habe übrigens diese Ausbeuten, in derselben Weise arbeitend, wohl an Di-Brompyridin, nicht aber an Mono-Brompyridin erreicht.)

Die Reaction, die in zugeschmolzenen Röhren vor sich geht, wird mit nur 5 *g* Pyridin auf einmal ausgeführt, es wären also zur Gewinnung von 100 *g* Mono-Brompyridin 80 Röhren (durch 24 Stunden auf 210°) zu erhitzen, unter der Voraussetzung, dass alle den Druck aushalten, was jedoch leider nicht der Fall ist.

Daraus sieht man, wie schwer grössere Quantitäten dieses Körpers zu haben sind.

Ich habe einen etwas anderen Weg eingeschlagen, der zwar mit grösserem Verluste an Pyridin verbunden ist, insofern als weniger Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird, der jedoch

auf einmal grosse Quantitäten Pyridin bei gewöhnlichem Druck zu verarbeiten gestattet.

In einer tubulirten ungefähr 600 cm^3 fassenden Retorte mit langem und (3 *cm*) weiten durch Asbestpapier dicht angesetztem Luftkühlrohr, die auf Rückfluss gestellt ist, wird völlig wasserfreies schwefelsaures (oder salzsaures) Pyridin (aus 100 *g* Pyridin dargestellt) bis zum Kochen, respective Dissociiren erhitzt.

In dem Tubus ist das nach unten abgebogene Abflussrohr eines Fractionirkolbens befestigt, aus welchem 200 *g* Brom durch einen langsamen Kohlensäurestrom in die Retorte übergetrieben werden können.

Das Einleitungsrohr mündet 1—1½ *cm* über dem Spiegel des geschmolzenen Salzes.

Man regulirt das Zuströmen des Bromdampfes durch stärkeres und schwächeres Erhitzen des auf einem Wasserbade befindlichen Kölbchens und durch die Stärke des Kohlensäurestromes so, dass kein freies Brom aus der Retorte entweicht.

Die auftretenden Mengen von Bromwasserstoff und (bei Anwendung von schwefelsaurem Salze) schwefeliger Säure werden irgendwie unschädlich gemacht. Das Einleiten kann bei Anwendung von 100 *g* Pyridin in 6—8 Stunden bequem beendet sein; sollte, wenn das meiste Brom verbraucht ist, die Masse zu stark stossen, so hört man früher auf.

Es ist ferner besonders gegen Schluss daraufzusehen, dass durch sublimirendes Salz das Kühlrohr nicht verstopft werde.

Die Masse wird noch warm in das sechsfache Gewicht Wasser gegossen, die Flüssigkeit filtrirt, und der Rückstand an der Luft getrocknet sublimirt, wobei ein Harz zurückbleibt und Di-Brompyridin, sowie bromwasserstoffsaures Di-Brompyridin sublimiren.

Das Filtrat wird erst für sich mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die Hauptmenge des Di-Brompyridins übergeht, dann nach Zusatz von überschüssigem Ätzkali, wobei Pyridin, Mono-Brompyridin und noch ein wenig Di-Brompyridin übergeht; in Bezug auf deren Trennung verweise ich auf Hofmann's Angaben.

Ich erhielt so in einer Operation aus 100 *g* Pyridin 40 *g* Ausgangsmaterial zurück, 34 *g* Mono- und fast ebensoviel Di-Brompyridin.

Die Ausbeuten sind demnach im Ganzen nicht besser als Ciamician und Silber sie angeben, dies spielt aber bei der Billigkeit des Pyridins keine grosse Rolle; die Hauptsache ist wohl, dass man grosse Mengen auf einmal und im offenen Gefässe verarbeiten kann. Ich habe in wenigen Tagen auf diesem Wege 150 *g* Brom-Monopyridin erhalten.

Über die trockene Destillation von pyridincarbonsauren Salzen

I. Destillation von picolinsaurem Kupfer

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Vor etwa einem Jahre habe ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1077, über diesen Gegenstand eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht; obgleich ich inzwischen zu einem nur theilweisen Abschluss gekommen bin, will ich nun doch die gewonnenen Resultate etwas ausführlicher besprechen.

Trockenes picolinsaures Kupfer wurde der Destillation unterworfen; da die Ausbeute an Destillationsproducten besser ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich das Salz in Quantitäten von nur wenig über 1 *g* destillirt.

Um trotzdem möglichst rasch arbeiten zu können, ging ich in folgender Weise vor:

In kleine Eprouvetten (von 11 *mm* Durchmesser und 11 *cm* Länge) wurde je 1 *g* Substanz gebracht, dann das Gefäss 4 *cm* vom Rande entfernt eingeschnürt, zu einem 2 *mm* weiten, 4—6 *cm* langen Röhrchen ausgezogen und der Trichter oben abgebrochen.

Die Hälse wurden mit feingespaltenen Asbeststreifen umwickelt und dann in die (etwas ausgeweitete) Mündung eines im Winkel von 100° gebogenen, 5 *mm* weiten Rohres gesteckt, das durch eine Öffnung eines doppelt gebohrten Stopfens fast zum Boden einer 1—2 *l* haltenden Flasche reichte, während die andere Öffnung mit dem Abzug communicirte.

Durch vorsichtiges Erwärmen des Hälschens mit einer ganz kleinen Flamme wurde dieses ein wenig gebogen und so aus der Eprouvette ein völlig zweckentsprechendes Retörtchen gebildet, das nun sogleich mit dem dreifachen Brenner erhitzt wurde; die Masse schäumt nicht, und bei einiger Vorsicht ist jede Verstopfung leicht zu vermeiden. Man erhitzt bis zum Aufhören der Dampfentwicklung, was in $^1/_2$—1 Minute geschehen ist, und ersetzt dann das Retörtchen durch ein neues.

Man kann so ausserordentlich rasch arbeiten; ich habe 200 *g* picolinsaures Kupfer innerhalb ebenso vieler Retörtchen in drei Tragen destillirt.

Das Destillat wiegt 35$^0/_0$ vom angewandten Material; es besteht, wie ich gleich vorausschicken will, der Hauptmasse nach aus fast gleichen Theilen Pyridin und α-Dipyridyl, neben geringen Mengen höher zusammengesetzter Körper, enthält daneben Blausäure in geringer Menge. Das bei der Destillation reichlich entstehende Gas, über Wasser aufgefangen, wurde von Ätzkali fast vollkommen aufgenommen, ist demnach Kohlensäure.

Die Flüssigkeit gibt mit Eisenoxydulsalzen eine intensiv rothe Färbung, auch bei grösster Verdünnung.

Sie wird mit wenig Wasser in eine Retorte gebracht und Anfangs für sich, und wenn die Hauptmenge des Pyridins übergegangen ist (dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten von Dipyridyl gelöst), mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus der wässerigen Flüssigkeit scheiden sich oft schon im Kühlrohr weisse Krystalle von Dipyridyl aus, ein grosser Theil aber bleibt gelöst, da man beträchtliche Mengen Wasser braucht, um alles Dipyridyl überzutreiben, und dieses nicht gerade sehr schwer löslich ist.

Man hört auf, wenn das Destillat mit Eisenvitriol eine nur mehr sehr schwache oder keine Färbung gibt. In der Retorte bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand *(A)*.

Aus dem ersten, hauptsächlich Pyridin enthaltenden Antheile kann man durch wiederholte Destillation und getrenntes Auffangen der späteren Partien noch beträchtliche Mengen eines dipyridylhaltigen, pyridinfreien Destillates erhalten, die man der Hauptmenge zufügt.

Schliesslich bleibt nur mehr wenig Dipyridyl im Pyridin gelöst.

Die vereinigten pyridinfreien Destillate werden mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit zur völligen Reinigung alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destillirt, das Destillat wieder mit Salzsäure eingedampft und der eingedickten Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Kali alles Dipyridyl durch Äther entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Dipyridyl in derben Krystallen zurück, an denen eine Spur eines Öles haftet, das durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol leicht entfernt werden kann. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten 17% vom picolinsaurem Kupfer.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0·2433 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* Wasser und 0·6843 *g* Kohlensäure.

II. 0·2210 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* Wasser und 0·6208 *g* Kohlensäure.

III. 0·1659 *g* Substanz gaben 0·0770 *g* Wasser und 0·4662 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1654 *g* Substanz gaben 26·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 744·9 *mm* und einer Temperatur von 17·5°.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_8N_2$
	I	II	III	IV	
H....	5·29	7·40	5·17	—	5·14
C....	76·71	76·61	76·64	—	76·87
N....	—	—	—	18·37	17·99.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren im Bleibade bestimmt.

0·0670 *g* Substanz lieferten 10·3 *cm*³ feuchte Luft bei einem Barometerstande von 738·1 *mm* und einer Temperatur von 17·6°.

Daraus ergibt sich die Dampfdichte zu ....5·6285
(für $C_{10}H_8N_2$ berechnet ....5·3931)
und das Moleculargewicht zu ....162·5
(für $C_{10}H_8N_2$ berechnet..........................155·7).

Das α-Dipyridyl schmilzt bei 69·5°, ist völlig unzersetzt, destillirbar und kocht bei 272·5°, es hat einen starken aromatischen, angenehmen Geruch und ist ziemlich flüchtig; es ist eine schwache Base; die wässerige Lösung bläut Lakmus kaum; ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, ziemlich schwer in Wasser. Es ist nicht hygroskopisch, die Salze mit Mineralsäuren sind meist leicht löslich, ja zerfliesslich. Sehr viele Metallsalze geben häufig schwerlösliche, zum Theil sehr eigenthümliche Verbindungen, sowohl mit der freien Base, als mit deren Salzen. Ganz besonders charakteristisch für das Dipyridyl ist sein Verhalten gegen Eisenoxydulsalz, auf das ich noch zurückkomme.

Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Dipyridyls ist sehr schwer löslich; es fällt aus verdünnter, schwach salzsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz in rothgelben, unter dem Mikroskop recht charakteristischen Krystallen.

Das pikrinsaure Salz erhielt ich, als ich eine heisse, ziemlich verdünnte Lösung von Dipyridyl in Alkohol mit einer ebenfalls heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte und erkalten liess, in hübschen, citronengelben, verfilzten Nädelchen; es wurde analysirt.

0·1920 *g* Substanz gaben 0·0512 *g* Wasser und 0·3482 *g* Kohlensäuren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_5O_7$
H....	2·97	2·86
C....	49·46	49·84.

$C_{16}H_{11}N_5O_7 = C_{10}H_8N_2 . C_6H_3N_3O_7$ ist der Ausdruck für ein Salz, bestehend aus 1 Molekül Dipyridyl und 1 Molekül Pikrinsäure. Es hat sich demnach ein basisches Salz gebildet. Ich habe übrigens keinen Überschuss von Pikrinsäure angewendet.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 154·5° bis 155·5°.

Wird eine verdünnte salzsaure Lösung des Dipyridyls mit Platinchlorid versetzt, so fällt das sehr schwer lösliche Chloraplatinat in gelben mikroskopischen Krystallen aus.

Die Doppelverbindung wurde der Analyse unterzogen.

0·2687 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0928 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2 2(HCl)PtCl_4$
Pt	34·54	34·44

Beim Kochen mit Wasser verändert sie allmählig ihr Aussehen, und es entsteht dieselbe Verbindung, die man direct durch Fällung der freien Base mit Platinchlorid selbst in ausserordentlich verdünnter Lösung erhalten kann.

Goldchlorid fällt aus saurer, auch sehr verdünnter Lösung ein krystallisirendes Doppelsalz, das ich vielfach analysirte, das aber, je nachdem bei der Fällung mehr oder weniger Salzsäure oder Goldchlorid vorhanden war, verschieden hohe Zahlen für das beim Erhitzen zurückbleibende Metall gab.

Die freie Base wird bei noch grösserer Verdünnung gefällt als das Salz.

Auf die verschiedenen Verbindungen, die salzsaures Dipyridyl mit vielen Salzen, wie Quecksilber-, Zinnsalzen etc., gibt, will ich hier nicht näher eingehen, da das Dipyridyl ohnehin ein durch seine sonstigen Eigenschaften sehr gut charakterisirter Körper ist, will aber etwas ausführlicher über die Verbindung sprechen, die das Dipyridyl mit Eisenoxydulsalzen gibt.

Wird eine wässerige Lösung der Base mit Eisensulfatlösung zusammengebracht, so entsteht eine ganz ausserordentlich intensive Rothfärbung, die bei einiger Verdünnung ins Gelbrothe, bei sehr starker ins Fleischfarbene spielt.

1 Theil Dipyridyl wird in 10 Millionen Theilen Wasser durch 1 Theil Eisen noch nachgewiesen. In schwach saurer Lösung tritt die Färbung schwächer, in sehr stark saurer Lösung gar nicht auf.

Einmal gebildet, wird sie durch wenig Säure auch bei sehr langem Stehen kaum verändert, concentrirte Salzsäure wirkt weit rascher, beim Erwärmen in wenigen Minuten entfärbend.

Ein blanker, nicht passiver eiserner Gegenstand wird, mit Dipyridyl in Berührung, nach kurzer Zeit roth gefärbt.

Es handelt sich hier um eine eigenthümliche Verbindung des Dipyridyls mit Eisen, in der letzteres, wenn auch nicht so fest gebunden wie etwa in den Ferrocyanverbindungen, doch durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ohne Weiteres nachweisbar ist.

Versetzt man nämlich eine Dipyridyllösung mit nicht überschüssigem Eisenoxydulsalz, ein wenig Salzsäure und dann mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht ein Niederschlag von kleinen, kupferglänzenden Blättchen; mit rothem ein braunvioletter Niederschlag; mit Rhodankalium ein zinnoberrother.

Ätzalkalien zersetzen die rothe Lösung erst nach einiger Zeit, dabei fällt zuerst ein schmutzigrother Niederschlag.

Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, doch bleibt die darüberstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt, ein Zeichen, dass die Reaction unvollständig ist.

Wird die rothe Eisendipyridyllösung mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein leuchtend rother Niederschlag auch in sehr grosser Verdünnung; je stärker sauer die Lösung war, desto heller fällt derselbe, in sehr stark saurer Lösung fällt er fast eisenfrei und ist dann im Wesentlichen salzsaures Dipyridylplatinchlorid.

Der rothe, Eisen und Platin enthaltende Niederschlag wird beim Stehen mit Salzsäure je nach der Concentration derselben langsam oder rascher heller, sehr schnell beim Kochen mit concentrirter Salzsäure.

Umgekehrt geht das schon beschriebene Chloroplatinat des Dipyridyls beim Übergiessen mit Eisenoxydulsalz in die rothe, eisenhaltige Verbindung über. Versuche, über die Zusammensetzung der Verbindung ins Klare zu kommen, scheiterten, da die Platin- und Eisenzahlen variirten, wie dies nach dem Verhalten zu Säuren kaum anders zu erwarten war.

Die freie Eisenverbindung in reinem Zustande zu gewinnen, gelang nicht wegen ihrer leichten Löslichkeit; das Verhältniss

von Eisen und Dipyridyl in der gelösten Verbindung zu bestimmen, versuchte ich auf verschiedenen Wegen wenigstens annäherungsweise, doch schwankten die Resultate gerade um das am wenigsten Aufschluss gebende Verhältniss von 1 Molekül Dipyridyl auf $1\frac{1}{2}$ Atome Eisen nicht unbeträchtlich.

Ebenso wie von Platinchlorid wird Ferrodipyridyllösung auch von Goldchlorid und Quecksilberchlorid roth gefällt; auch diese Niederschläge enthalten beträchtliche Mengen von Eisen.

Wird Dipyridyl mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht in nicht zu verdünnter Lösung ein hellblauer Niederschlag.

Mit Kupferacetat gibt die freie Base oder das essigsaure Salz eine dunkelblaue Färbung und nur in grösserer Concentration einen Niederschlag. Wird die blaue Lösung mit Eisenvitriol versetzt, so tritt kaum eine Farbenänderung auf.

Wird dagegen eine durch Ferrosalz roth gefärbte Lösung mit Kupferacetat versetzt, so wird dieselbe bald missfarbig und nach längerem Stehen blaugrün.

Demnach scheint die Verbindung des Dipyridyl mit Kupfer noch stabiler zu sein als die mit Eisen.

Was die Constitution dieses Dipyridyls betrifft, so ist der Bildung aus picolinsaurem Salz nach eine andere als die Orthostellung für die beiden, die Bindung der zwei Pyridinreste vermittelnden Kohlenstoffatome kaum denkbar.

Nichtsdestoweniger habe ich auch einen Oxydationsversuch unternommen, der das Gesagte bestätigt. 3 *g* der Base wurden in 150 cm^3 Wasser und 2 *g* Schwefelsäure gelöst und Anfangs bei etwa 40°, dann bei langsam bis gegen 90° steigender Temperatur sehr allmählig mit einer dreiprocentigen Lösung von 20 *g* Kaliumpermanganat versetzt, während die Flüssigkeit durch von Zeit zu Zeit hinzugefügte Schwefelsäure nahezu neutral gehalten wurde; hierauf wurde vom Braunstein filtrirt (dieser gut gewaschen), die Filtrate eingeengt, von der Hauptmenge des schwefelsauren Kali durch abwechselndes Eindampfen und Erkaltenlassen getrennt, die auf 30 cm^3 gebrachte Lösung heiss mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, nach dem Erkalten und Filtriren wieder bis auf etwa 5 cm^3 eingedampft, mit ungefähr 40 cm^3 Alkohol vermischt und so die letzten Spuren Kaliumsulfat entfernt.

Die stark concentrirte Lösung wurde mit Kupferacetat im Überschusse versetzt; sie färbte sich tief dunkelblau und schied nach kurzem Stehen den vollständig charakteristischen Niederschlag von picolinsaurem Kupfer als im heissen Wasser lösliche tiefblaue Krystalle aus, die aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und vollends durch ihr Verhalten beim Erhitzen erkannt wurden.

Eine Spur derselben, in einem Röhrchen erhitzt, entwickelte Pyridingeruch und lieferte einen Anflug, der mit Eisensulfat sich äusserst intensiv roth färbte. Dieses Verhalten ist unter den Monocarbonsäuren des Pyridins der Picolinsäure allein eigen. (Diejenigen Di- und Tricarbonsäuren, die ich bisher darauf geprüft habe, verhalten sich dann der Picolinsäure ähnlich, wenn sie ein α-Carboxyl enthalten, und von ihr verschieden, wenn dieses fehlt.)

Neben der verhältnissmässig leicht entschlüpfenden Picolinsäure hätte ich Nicotinsäure oder γ-Pyridincarbonsäure, wenn welche bei der Oxydation entstanden wäre, keinesfalls übersehen können. Da ich keine Spur davon auffand, ist der Schluss, dass sich auch keine gebildet habe, wohl berechtigt und führt in völliger Übereinstimmung mit der Bildungsweise zu dem Ergebniss, dass in dem neuen Dipyridyl ein symmetrisches $\alpha\alpha$-Dipyridyl vorliegt.

Mit Jodmethyl verbindet sich dasselbe zu einem Additionsproduct, das 2 Moleküle Jodmethyl an ein Dipyridyl gebunden enthält.

Ich erhielt es in reinem Zustande, indem ich 1 Theil der Base mit 2 Theilen Methylalkohol und 2 Theilen Jodmethyl im Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzte und nach dem Öffnen und Vertreiben des überschüssigen Jodmethyls aus Methylalkohol umkrystallisirte. Das Product ist ein in Wasser leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit löslicher citronengelber Körper; die Lösung gibt keine Eisenreaction. Der Körper wurde der Analyse unterzogen.

0·3665 *g* Substanz gaben 0·3871 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)(JCH_3)_2$
J	57·07	57·68.

Ich habe eine ganze Anzahl Versuche angestellt, um vom α-Dipyridyl ausgehend zu einem neuen Isonicotin zu gelangen,

Zinn und Salzsäure wirkt auf α-Dipyridyl sehr wenig ein. Zink und Salzsäure wirkte reducirend, da ich aber fand, dass ein Theil der Reductionsproducte mit Wasserdampf nicht flüchtig war und das Zink nicht in bequemer Weise zu entfernen ist, habe ich das (wie ich mich vorher überzeugte) sehr ähnlich wirkende Cadmium als reinen, durch Zink gefällten Schwamm in grossem Überschusse auf eine Lösung von Dipyridyl in concentrirter Salzsäure einwirken lassen, nach erfolgter Lösung verdünnt, das Metall als Sulfid gefällt und nach dem Eindampfen des Filtrates dasselbe alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat war Ammoniak, daneben ein intensiv und sehr unangenehm riechendes, in Wasser lösliches, äusserst alkalisches Öl, von dem ich zu wenig erhielt, um es in Substanz rein zu gewinnen, dessen Chlorplatinat ich dagegen in genügender Menge erhielt, um eine Platinbestimmung ausführen zu können; ich fand 34·1% Platin, in Übereinstimmung mit der für ein Hexahydrodipyridyl geforderten Zahl; doch lässt sich daraus leider kein Schluss ziehen, da der Platingehalt verschieden hydrirter Platindoppelsalze sich um nur wenig unterscheidet.

Im Rückstand blieb eine harzige, unangenehm riechende Masse, aus der ich leider auch nichts Einheitliches gewinnen konnte.

Dagegen führten Reductionsversuche mit Natrium und Alkohol, respective Amylalkohol, zwar nicht zu einem Isonicotin, wohl aber zu einem zwölffach hydrirten Dipyridyl oder Dipiperidyl.

Nach einigen Versuchen habe ich in folgender Weise operirt:

Eine Lösung von 10 *g* Dipyridyl in 200 cm^3 kochendem Amylalkohol wurde allmählig auf einen grossen Überschuss (60 *g*) zerschnittenen Natriums fliessen gelassen und der Rest des Natriums durch langsames Zugeben von kochendem Amylalkohol in Lösung gebracht.

Die heisse Flüssigkeit (700 cm^3 circa) wurde in ungefähr 300 cm^3 Wasser gegossen, tüchtig umgerührt und nach einigem Stehen abgehoben. In der wässerigen Flüssigkeit bleibt nur

wenig Base zurück; man schüttelt sie mit noch 100 cm^3 Amylalkohol aus und fügt die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Einwirkung verläuft, trotz des grossen Überschusses an Natrium, unvollständig, muss daher wiederholt werden, da an eine Trennung von kleinen Mengen verschieden stark hydrirter Base nicht zu denken ist. Zu diesem Zwecke wurde die amylalkoholische Lösung mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis alle Base entzogen war, die wässerige Lösung mit Kali übersättigt und nun die Base in 100 cm^3 Amylalhohol wieder aufgenommen, über Pottasche getrocknet und abermals mit (diesmal 20 *g*) Natrium behandelt und ebenso ein drittes, viertes, fünftes Mal, in jedesmal concentrirterer Lösung mit 15, 10 und 5 *g* dieses Metalles.

Nach der ersten Einwirkung von Natrium gab das einer Probe entzogene Basengemisch eine intensiv rothe, ins Violette spielende Färbung mit Eisensulfat, nach der zweiten eine rein violette Färbung, nach der dritten eine schön blaue Nuance (offenbar ein partiell hydrirtes Zwischenproduct), die nach der vierten nicht mehr sichtbar war. (Zur Sicherung der Vollständigkeit der Einwirkung nahm ich dann eine fünfte und letzte Behandlung mit Natrium vor.)

Die dabei gewonnene amylalkoholische Lösung der Base (circa 65 cm^3) wurde mit 25 cm^3 Wasser geschüttelt, um das Amylat zu zersetzen, und die Base aus der alkoholischen Schicht hierauf mit 15 cm^3 Salzsäure und 10 cm^3 Wasser aufgenommen, erwärmt, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war, mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen abgetrieben, bis die Anfangs äusserst stark alkalische Reaction des Destillates verschwunden war. Im Rückstand blieb fast nichts.

Das mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Destillat wurde bis zur beginnenden Krystallisation (circa 15 cm^3) eingedampft, die freie Base durch viel festes Ätzkali als wasserhaltiges Öl abgeschieden, mit geschmolzenem Ätzkali (bei 150°) möglichst getrocknet und destillirt. (Das Destillat muss vor der Einwirkung der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft sehr gut geschützt werden.)

Es ging fast Alles von 256—264° über, davon gut vier Fünftel zwischen 258° und 260°.

Die Base enthielt noch immer beträchtlich Wasser und Kohlensäure; die noch mehrmals getrocknete und destillirte (Siedepunkt 259° corr.) Masse wurde schliesslich, um die letzten Spuren Wasser und Kohlensäure zu entziehen, mehr als 14 Tage über frisch geschmolzenem Kali stehen gelassen und dann der Analyse unterzogen.

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* Wasser und 0·4335 *g* Kohlensäure.

II. 0·14375 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Wasser und 0·3760 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
	I	II	
H...	11·78	11·85	11·92
C...	71·52	71·34	71·37.

Das Dipiperidyl ist eine sehr starke Base, die viele Metalle aus ihren Lösungen als Hydroxyde fällt, zieht energisch Kohlensäure an und ist so hydroskopisch, dass es dem käuflichen Ätzkali Wasser entzieht.

Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 259° corr.

8 *cg*, einem Kaninchen als salzsaures Salz injicirt, brachten keine Wirkung hervor.

Das Chloroplatinat erhielt ich durch Fällung der in verdünnter überschüssiger Salzsäure gelösten Base mit Platinchlorid in nadel- und tafelförmigen Krystallen.

0·2010 *g* Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° 0·0143 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4+2^1/_2H_2O$
H_2O......	7·11	7·24.

0·1867 *g* bei 100° getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0·06275 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4$
Pt	33·61	33·72.

Als secundäre Base verbindet sich das α-Dipiperidyl mit Schwefelkohlenstoff; die Einwirkung ist äusserst heftig, explosionsartig; das Product ist ein gelber harziger Körper, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Er schmilzt bei 92—93° unter Aufschäumen.

Mit salpetriger Säure gibt das Dipiperidyl, wie nicht anders zu erwarten, eine Nitrosoverbindung. Eine Lösung von 1 *g* Dipiperidyl in der nöthigen Menge Schwefelsäure und 15 cm^3 Wasser wurde mit etwas mehr als 1 *g* Kaliumnitrit und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt; sogleich schied sich ein weisser Niederschlag aus. Nach einigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt; dabei ging ein Theil des Niederschlages in Lösung, ein Theil blieb in der wässerigen Flüssigkeit trotz sehr häufigen Ausschüttelns suspendirt, wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und nun in heissem Alkohol gelöst.

Beim Abkühlen schieden sich hübsche Kryställchen aus, die sich nun als zwar nicht sehr leicht, aber doch in Äther löslich erwiesen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. Sie wurden analysirt.

0·1336 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstande von 745 *mm* und einer Temperatur von 21° 30·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$
N	25·48	24·83.

Entsprechend den beiden (NH)-Gruppen sind also 2 Nitrosogruppen eingetreten.

Der in Äther aufgenommene Antheil scheint nicht einheitlich zu sein, er schmilzt von 105—135°; öfteres Umkrystallisiren konnte zwar die Grenzen enger stecken, nicht aber einen glatten Schmelzpunkt erzielen. Er sieht dem vorher beschriebenen Dinitrosodipiperidyl ausserordentlich ähnlich (unter der Lupe ist

kein Unterschied zu constatiren); ob er nur verunreinigtes Dinitrosodipiperidyl ist, oder davon wesentlich verschieden, konnte ich bei der geringen Menge, die ich besass und die eine weitere Reinigung unmöglich machte, nicht nachweisen.

Ich will noch einige Worte über ein Nebenproduct sagen, das bei der Darstellung des Dipyridyl sich bildet, und das als nicht flüchtiger Körper beim Abtreiben des Dipyridyls mit Wasserdampf als braune harzige Masse in der Retorte zurückbleibt. Durch Äther wird ein beträchtlicher Theil der Masse gelöst und bleibt als gelbgefärbter, weicher Körper zurück, ausgezeichnet durch eine Reaction, die er mit Eisenoxydulsalzlösung gibt, welche der des Dipyridyls an Intensität noch weit überlegen ist; die Nuance ist etwa die des Kaliumpermanganats.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren, gibt mit Platinchlorid, Silbernitrat unlösliche Niederschläge; da aber ein Beweis für die Einheitlichkeit schwer zu erbringen war, verlieren die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sehr an Werth. Sie stimmen mit den des Dipyridyls nahe überein; der Kohlenstoff erscheint um circa $^1/_2{}^0/_0$ höher, der Wasserstoff um $^1/_2{}^0/_0$ niedriger, so dass einiger Grund wäre, auf ein Condensationsproduct von mehr als zwei Pyridinkernen zu schliessen, was durch einige Thatsachen, auf die ich noch zu sprechen komme, gestützt wird.

Die ausserordentlich intensive Eisenreaction des Körpers bewirkt, dass das nach Verdunsten des Pyridins zurückbleibende Rohdipyridyl eine noch kräftigere Färbung mit Eisensalzen gibt, als das reine Dipyridyl, so dass ich in meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand die Vermuthung aussprach, dass das ganz reine Dipyridyl vielleicht keine Färbung gebe. Diese Vermuthung ist unrichtig.

Die Bildung von α-Dipyridyl aus α-pyridincarbonsaurem Kupfer erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$C_5H_4N-CO_2-Cu-CO_2-C_5H_4N = 2CO_2 + Cu + C_5H_4N-C_5H_4N.$$

In der That ist das bei der Reaction entstehende, über Wasser aufgefangene Gas fast reine Kohlensäure.

Daneben entsteht Cyan und Cyanwasserstoff in kleiner Menge und in der Retorte bleibt neben Kupfer eine kohlige Masse zurück.

Alle Gleichungen, die die reichliche Bildung von Pyridin erklären wollen, haben das gemeinsam, dass der dazu nöthige Wasserstoff einem Theile der vorhanden gedachten Pyridinreste entzogen werden muss; demnach wäre die grösste theoretisch mögliche Menge von Pyridin durch die Gleichung gegeben:

$$5(C_5H_4NCO_2)_2Cu = 10CO_2 + Cu_2 + 8(C_5H_5N) + 8C + C_2N_2,$$
$$\text{respective } 10C + N_2.$$

Diese Annahme wird durch folgende Beobachtung ziemlich plausibel, die ich hier kurz erwähnen will.

Als ich einst Monobrompyridin über auf etwa 350—400° erwärmtes moleculares Kupfer destillirte (zu dem Zweck, um so zu einem Dipyridyl zu gelangen), erhielt ich glatt reines Pyridin als Destillat, und zwar entsprach die Menge genau der Gleichung $5(C_5H_4NBr) + 5Me = 5MeBr + 4(C_5H_5N) + 5C + N$, in welcher der Wasserstoff der zerstörten Pyridinreste vollständig zum Aufbau von Pyridin verwendet wird.

Die Bildung von Condensationsproducten, wie etwa eines Tetrapyridyls, wäre dann eine Reaction, die in der Mitte liegt zwischen dem glatten Zusammentreten zweier Pyridinreste zu Dipyridyl, und der totalen Wasserstoffabgabe eines Theiles der Reste zu Gunsten eines anderen Theiles.

So drückt zum Beispiel die Gleichung

$$6(C_5H_4N-) = 2C_5H_5N + C_{20}H_{14}N_2 \text{ (Tetrapyridyl)}$$

eine Wasserstoffentziehung aus, die ein Theil der Reste erleidet, die aber nicht bis zur totalen Zerstörung derselben geht.

Über das Verhalten der Isomeren der Picolinsäure beim Erhitzen in Form von Salzen (und speciell von Kupfersalzen) hoffe ich baldigst Mittheilungen machen zu können.

Eine neue Reaction auf Eiweisskörper

von

C. Reichl.

Bei der Nachweisung organischer Verbindungen ist man häufig bestrebt, farbige Erscheinungen hervorzurufen, welche theils ganze Gruppen von Verbindungen, theils einzelne chemische Individuen anzeigen, da die Farbenreactionen im Vergleiche zu Fällungen durch grössere Empfindlichkeit ausgezeichnet sind. Auch bei der Erkennung von Eiweisskörpern macht sich dieses Streben geltend.

Obwohl eine ziemlich grosse Anzahl von Reactionen auf Eiweisskörper bekannt ist, erscheint es doch nicht ohne Belang, dieselben zu vermehren, weil dadurch die Sicherheit in der Nachweisung dieser Körper erhöht wird. Von besonderer Wichtigkeit wäre es, Specialreactionen für einzelne Eiweisskörper aufzufinden.

Im Nachfolgenden theile ich eine neue Reaction mit, welche bloss geeignet erscheint, Eiweisskörper im Allgemeinen anzuzeigen. Zur Ausführung derselben werden mässig concentrirte Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Wasser), eine verdünnte alkoholische Lösung von Benzaldehyd und eine wässerige Lösung von Ferrisulfat benöthigt. Setzt man zu einem Eiweisskörper zwei bis drei Tropfen der alkoholischen Lösung von Benzaldehyd, ziemlich viel Schwefelsäure der angegebenen Stärke und einen Tropfen Ferrisulfatlösung, so tritt entweder nach einigem Stehen eine dunkelblaue Färbung ein, oder sofort, wenn erwärmt wird.

Ist der Eiweisskörper im festen Zustande vorhanden, so färbt er sich blau und erst nach einiger Zeit theilt sich die

Färbung der Flüssigkeit mit. Wenn hingegen bei Ausführung der Reaction eine Auflösung des Eiweisskörpers durch die Schwefelsäure erfolgt, so erhält man eine blaue Lösung als Reactionserscheinung.

Die Schwefelsäure soll bei dieser Eiweissreaction nicht zu concentrirt genommen werden, da sonst — namentlich wenn Eiweisslösungen geprüft werden sollen — eine Zersetzung der Proteïnkörper eintreten kann, welche das Gelingen der Reaction beeinträchtigt.

Die Eiweisskörper geben, mit Schwefelsäure und Benzaldehyd allein erhitzt, ebenfalls eine blaue Färbung. Dieselbe ist jedoch nur eine sehr schwache und wird erst auf Zusatz von Ferrisulfat stärker. Das Ferrisalz hat sonach die Aufgabe, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Benzaldehyd erzielte Condensationsproduct dunkler zu färben.

Die neue Reaction lässt sich auch in der Weise ausführen, dass man an Stelle der Schwefelsäure concentrirte Salzsäure und anstatt Ferrisulfat ein anderes lösliches Ferrisalz in Verwendung bringt, z. B. Eisenchlorid. Die dabei eintretende blaue Färbung ist nicht identisch mit derjenigen, welche bei alleiniger Einwirkung von Salzsäure auf Eiweisskörper erzielt wird.

Der blaue Körper, welcher bei der neuen Reaction auf Eiweisskörper entsteht, ist im Wasser und in Säuren löslich. Beim Versetzen mit Alkalibasen wird er zersetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag ausscheidet. Wird derselbe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Säuren gelöst, so tritt wieder der ursprüngliche blaue Körper auf.

Dieses Verhalten gleicht einigermassen Veränderungen des Berlinerblaus, so dass man meinen könnte, es sei dasselbe bei der neuen Reaction durch blausäurehaltigen Benzaldehyd entstanden. Diesem Einwand kann aber durch die Bemerkung begegnet werden, dass der bei den Eiweissreactionen benützte Benzaldehyd blausäurefrei war und Blausäure, auf Eiweiss in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat einwirkend, nicht die geschilderte Eiweissreaction gibt.

Die neue Reaction wurde mit allen mir zu Gebote stehenden Proteïnkörpern erzielt. Sie zeigte sich in schöner Weise bei Ei- und Blutalbumin, bei Caseïn und Blutfibrin, weniger hübsch

bei Kleber, Pflanzenfibrin und Legumin. Auch in Pflanzengeweben, welche Eiweisskörper enthalten, tritt sie auf. Sie ist ferner thierischen Oberhautgebilden eigenthümlich und lässt sich sehr schön mit Schafwolle hervorrufen.

Die bei der Einwirkung von Benzaldehyd, Schwefelsäure und Ferrisulfat auf Eiweisskörper erzielte blaue Färbung ist wahrscheinlich, wie dies auch bei anderen Eiweissreactionen der Fall ist, einem Spaltungsproduct der Eiweisskörper zuzuschreiben. Mein Streben, dasselbe ausfindig zu machen, war nicht von Erfolg gekrönt, denn weder Leucin, Tyrosin noch andere bekanntere Zersetzungsproducte der Eiweisskörper geben diese Reaction. Auch mit Glycocoll, Glycerin, Asparagin, organischen Säuren, Fetten, Kohlenhydraten, Phenol, Resorcin, Naphtol, Pepsin, Pepton und Leim tritt sie nicht ein.

Durch Arbeiten Baeyer's und anderer Forscher wurde dargethan, dass Phenole mit Aldehyden farbige Condensationsproducte geben. Da phenolartige Körper als Spaltungsproducte der Eiweisskörper auftreten, so liegt die Möglichkeit vor, dass von einem derartigen Zersetzungsproducte der Proteïnsubstanzen die geschilderte Reaction herrührt. Auch von aminartigen Spaltungsproducten der Eiweisskörper könnte dieselbe veranlasst werden, denn es sind farbige Condensationsproducte zwischen Aldehyden und aromatischen Aminen bekannt, z. B. das Bittermandelölgrün.

Was die Empfindlichkeit der neuen Reaction betrifft, so kann sich dieselbe mit der Xanthoproteïnsäure- und Millon'schen Reaction nicht messen, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht. Einprocentige Lösungen von Eialbumin werden durch Benzaldehyd und Schwefelsäure in Anwesenheit von Ferrisulfat intensiv blau gefärbt; enthält die Probe nur $^1/_{16}$% Eiweiss in Lösung, so ist die Reaction noch wahrnehmbar, bei $^1/_{32}$% Eiweissgehalt hingegen nicht mehr.

Die neue Reaction scheint zur mikroskopischen Nachweisung von Eiweisskörpern geeignet zu sein, wie aus Versuchen, die mein College Herr Professor Dr. C. Mikosch ausgeführt hat, hervorgeht. Es zeigte sich dabei, dass die in Pflanzengeweben vorkommenden Eiweisskörper bei der Behandlung mit Benzaldehyd, Schwefelsäure und Ferrisulfat intensiv blau werden.

Ausser der Einwirkung des Benzaldehyds auf Eiweisskörper suchte ich noch das Verhalten anderer Aldehyde gegen Proteïnsubstanzen zu studiren. Vorläufig ist es mir bloss gelungen, mit Salicylaldehyd und Eiweisskörpern ein schönes farbiges Condensationsproduct zu erzielen.

Dasselbe resultirt, wenn man Eiweiss mit einigen Tropfen einer wässerigen Lösung von Salicylaldehyd, hierauf mit halbconcentrirter Schwefelsäure und etwas Eisenvitriollösung vermischt und erwärmt. Nach kurzer Zeit erscheint die Anfangs farblose Flüssigkeit tiefblau gefärbt.

Unter denselben Verhältnissen vermag auch Salicin mit Eiweisskörpern ein blaues Condensationsproduct zu geben.

Da Aldehyde bei der Bildung von aminartigen Farbstoffen durch ihre Chloride ersetzt werden können, wie dies die Entstehung von Bittermandelölgrün beweist, so trachtete ich, bei der neuen Eiweissreaction für Benzaldehyd Benzoylchlorid und Benzotrichlorid anzuwenden. Die dabei sich bildenden farbigen Condensationsproducte resultiren in folgender Weise:

Man setzt zu Eiweiss einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Benzoylchlorid, dann halbconcentrirte Schwefelsäure und einen Tropfen Eisenvitriollösung und erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsbald blau, jedoch ist die Färbung nicht so intensiv wie bei der Reaction mit Benzaldehyd. Benzotrichlorid reagirt mit Eiweisskörpern in ähnlicher Weise wie das Benzoylchlorid.

Nimmt man bei den unmittelbar vorangehenden Reactionen statt einer Eisenvitriollösung Ferrisulfat, so kommt kein blaues, sondern ein braungelbes Reactionsproduct zu Stande.

Von den besprochenen Einwirkungen auf Eiweisskörper kann ich bloss diejenige, bei welcher Benzaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat in Anwendung gebracht wird, als Reaction auf Eiweisskörper empfehlen.

Was die chemische Natur der neuen Reaction betrifft, so werde ich es mir angelegen sein lassen, dieselbe zu ermitteln.

Wien, chemisches Laboratorium der Staatsoberrealschule im II. Bezirke.

Zur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle

von

K. Hazura und A. Grüssner.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

In einer Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöles" betitelt theilten wir mit, dass wir der Ansicht sind, dass in den meisten nicht trocknenden Ölen ausser Ölsäure noch andere ungesättigte Säuren enthalten sind. Wir haben nun die Untersuchungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles beendigt und gestatten uns, in dieser Abhandlung über die Resultate unserer Untersuchungen zu berichten.

1. Erdnussöl.

Das Erdnussöl wurde auf Grund der Untersuchungen von Schröder[1], Gössmann und Scheven[2] bis vor Kurzem als ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ betrachtet.

Dagegen ist es Schön[3] nicht gelungen, Hypogäsäure im Erdnussöle aufzufinden und er behauptet, dass das Erdnussöl nur aus Arachin und Oleïn bestehe.

Dass diese letztere Ansicht irrig sein müsse, geht aber daraus hervor, dass Schön die Jodzahl des von ihm untersuchten Öles mit 98·7 angibt. Da nun reines Oleïn 86 Perc. Jod addirt und das Arachin überdies die Jodzahl noch bedeutend herab-

[1] Liebig's Annalen 143. S. 22.
[2] Liebig's Annalen 94. S. 230.
[3] Liebig's Annalen S. 244. 253.

drücken muss, so erscheint es zweifellos, dass noch eine andere Säure mit grösserem Jodadditionsvermögen vorhanden ist, welche von uns, wie unten gezeigt werden soll, als Linolsäure erkannt wurde. Es geht daraus hervor, dass die Ölsäure Schön's Linolsäure enthielt. Dass die von ihm aus Erdnussöl dargestellte flüssige Fettsäure, so wie ihre Salze und Ester die Zusammensetzung der Ölsäure und ihrer Derivate zeigte (worauf Schön eben seine Ansicht, dass er es mit reiner Ölsäure zu thun habe, gründet), findet seine Erklärung darin, dass eine Mischung von Linolsäure und Hypogäsäure annähernd die Zusammensetzung der Ölsäure zeigen kann.

Wir erlauben uns an dieser Stelle die Bemerkung zu machen, dass Schön in dieser Hinsicht nicht zu den von ihm gezogenen und irrthümlichen Schlüssen gelangt wäre, wenn er jene Methode zur Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Erdnussöls angewendet hätte, welche der Eine von uns (etwa ein Jahr vor der Mittheilung Schön's) angegeben hat.

Der Nachweis von Hypogäsäure ist uns zwar nicht mit voller Sicherheit gelungen, allein ihr Vorhandensein, wenn auch nur in geringer Menge, erscheint durch unsere Untersuchung höchst wahrscheinlich gemacht. Insbesonders nachdem Gössmann und Scheven diese bei 35° C. schmelzende Säure isolirt, genau beschrieben, in Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2Br_2$ und Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ umgewandelt haben, glauben wir an deren Vorkommen im Erdnussöl nicht zweifeln zu dürfen und sehen uns zur Annahme gedrängt, dass die Erdnussöle verschiedene Zusammensetzung haben und grosse Schwankungen in ihrem Gehalte an Hypogäsäure aufweisen. Es ist auch leicht möglich, dass sich geringe Mengen von Hypogäsaure, neben grösseren Ölsäuremengen, nach dem Verfahren von Gössmann und Scheven nicht isoliren lassen.

Um nun die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles festzustellen, haben wir dieselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Zusammensetzung der erhaltenen Oxydationsproducte erforscht. Die Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Sorten von Erdnussölen durchgeführt. Das eine stammte aus dem Wiener Handel, das andere aus der Fabrik von L. Justus, in Fünfkirchen in

Ungarn. Da aber bei beiden übereinstimmende Resultate erhalten wurden, so wollen wir nur über die Untersuchung des aus Ungarn stammenden Erdnussöles berichten, welches die Jodzahl 96·3 hatte.

Das Erdnussöl wurde mit verdüntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel kaltes Wasser eingetragen, mit Essigsäure neutralisirt und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Das erhaltene Bleisalz wurde, nachdem es durch Abpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit worden war, zuerst mit kaltem und dann mit warmem Äther extrahirt. Aus den so erhaltenen ätherischen Auszügen wurden mit verdünnter Schwefelsäure die ungesättigten Fettsäuren abgeschieden. Die aus dem durch kalten Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *A*, die aus dem durch warmen Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *B* nennen.

Oxydation der Säuren *A*.

60 *g* dieser Säuren wurden in der üblichen Weise oxydirt. Die aus dem Filtrate vom Manganniederschlag durch verdünnte Schwefelsäure gefällten Oxydationsproducte wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahirt. Den in Äther unlöslichen Antheil wollen wir A_{I}, den löslichen A_{II} nennen.

Untersuchung von A_{I}. Das 45 *g* wiegende Product A_{I} wurde mit Wasser so lange ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die aus den wässerigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen zeigten unter dem Mikroskope die charakteristischen Formen der Sativinsäure und wogen zusammen 7 *g*. Sie wurden vereinigt aus Alkohol umkrystallisirt und gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2104 *g* Substanz gaben 0·4791 *g* Kohlensäure und 0·1963 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2\ (OH)_4$
C	62·10	62·07
H	10·36	10·34

Die Säurezahl wurde zu 161·5 gefunden und daraus das Molekulargewicht zu 346·7 berechnet.

Der in Wasser unlösliche Antheil von A_I wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskope zeigte die erhaltene Krystallisation die rhombischen Krystalle der Dioxystearinsäure und gab bei der Analyse die Säurezahl 176·9, aus welcher das Molekulargewicht von 315 berechnet wurde. Bei der Elementaranalyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten.

0·2197 *g* Substanz gaben 0·5485 *g* Kohlensäure und 0·2257 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
O	68·07	68·35
H	11·42	11·39

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass A_I aus einem Gemenge von Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ besteht.

Oxydation der Säuren *B*.

70 *g* der Säuren *B* wurden in der üblichen Weise oxydirt. Das aus dem Filtrat vom Maganniederschlage mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Säuregemisch wurde in 45 *g* eines in Äther unlöslichen Antheiles B_I und 14 *g* eines in Äther löslichen Antheiles B_{II} getrennt.

Die Untersuchung von B_I ergab dasselbe Resultat wie jene von A_I, wir wollen daher auf den Bericht derselben verzichten.

Untersuchung von A_{II} und B_{II}. Die in Äther löslichen Antheile der Oxydationsproducte von *A* und *B* wurden vereinigt und zusammen aus Alkohol umkrystallisirt. Die ersten zwei Krystallisationen wurden mit kaltem Äther gewaschen, um sie von anhängenden öligen Beimengungen zu befreien und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen dann, nach-

dem sie lufttrocken geworden waren, bei 122—124° C. und zeigten unter dem Mikroskope undeutlich ausgebildete warzenförmige Krystalle. In Alkohol und Äther war dieses Oxydationsproduct viel leichter löslich als die Dioxystearinsäure, und wir glauben, dass es der Hauptmenge nach die der Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ entsprechende Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ enthält. Denn die Dioxypalmitinsäure, welche aus dem Hypogäsäuredibromid und feuchtem Silberoxyd erhalten wurde[1], ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 116° C. Da aber die bei der Oxydation der Erdnussölsäure entstehende Dioxystearinsäure auch in Äther etwas löslich ist, so mussten wir darauf gefasst sein, dass sie in den Oxydationsproducten A_{II} und B_{II} enthalten sei.

Wir erhielten auch thatsächlich bei der Analyse des bei 122—124° C. schmelzenden Oxydationsproductes Zahlen, welche in der Mitte zwischen den Zahlen der Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure liegen.

Demnach können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Oxydationsproducte A_{II} und B_{II} aus Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure bestehen. Die Isolirung der Dioxypalmitinsäure ist uns leider nicht gelungen.

Um einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von Hypogäsäure im Erdnussöl zu erbringen, haben wir versucht die Säure aus den Erdnussölen, welche wir unserer Untersuchung zu Grunde gelegt hatten, darzustellen. Wir gingen genau nach der von Gössmann und Scheven angegebenen Methode vor und erhielten eine Säure vom Schmelzpunkt 45° C., welche wohl der Hauptmenge nach Hypogäsäure enthielt; die Menge derselben war jedoch gering im Verhältniss zu dem in Arbeit genommenen Erdnussöl. Es scheint, dass es nur dann gelingt, nach dieser Methode die Hypogäsäure zu isoliren, wenn man eine Sorte Erdnussöl hat, in welcher die Hypogäsäure in grosser Menge vorhanden ist. Aus Erdnussölen, welche Hypogäsäure in geringerer Menge enthalten, lässt sie sich schwerer isoliren, da ihre Trennung von Arachinsäure und Ölsäure mit grossen Verlusten verbunden ist.

---

[1] Liebig's Annalen 143. S. 36.



Zusammenfassung der Resultate.

Wenn wir die bei der Untersuchung des Erdnussöles erhaltenen Resultate überblicken, so ergibt sich Folgendes:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles entstehen

Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ und wahrscheinlich auch Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$.

2. Demnach bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles aus

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und wahrscheinlich aus
Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$.

3. Erdnussöle verschiedener Abstammung enthalten auch verschiedene Mengen von Hypogäsäure, so dass es manchmal schwierig wird, die Hypogäsäure zu isoliren.

Mandelöl und Sesamöl.

Da das Mandelöl die Jodzahl 100, das Sesamöl eine Jodzahl von 108 hat, so können die flüssigen Fettsäuren dieser beiden Öle nicht aus Ölsäure allein bestehen, sondern sie müssen noch eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren enthalten, deren Jodzahl höher ist, als jene der Ölsäure. Um zu entscheiden, welche Säure noch in diesen beiden Ölen enthalten ist, haben wir aus beiden Ölen die flüssigen Fettsäuren dargestellt und in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die erhaltenen Oxydationsproducte wurden in derselben Weise untersucht, wie dies in der Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöls“ beschrieben ist und wir haben gefunden, dass sie aus

Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ bestehen.

Daraus folgt, dass Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Olsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch das Glycerid der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ enthalten. Die Menge der Linolsäure ist in beiden Ölen eine ziemlich bedeutende, denn wir erhielten bei der Oxydation

von 30 *g* der Mandelölsäure 3·8 *g* Sativinsäure und 18 *g* Dioxystearinsäure. Aus 30 *g* Sesamölsäure erhielten wir 7 *g* Sativinsäure und 12 *g* Dioxystearinsäure.

Das Vorkommen von Linolsäure im Mandelöl erklärt auch den Umstand, dass Saytzeff bei der Oxydation der Mandelölsäure [1] ein Oxydationsproduct erhielt, welches, der Analyse unterworfen, Zahlenresultate gab, die schlecht mit den für Dioxystearinsäure berechneten Zahlen übereinstimmten. Erst nachdem er das Oxydationsproduct mit heissem Wasser gewaschen, und dadurch die Sativinsäure entfernt hatte, bekam er besser stimmende Zahlen.

Aus den von uns erhaltenen Resultaten folgt auch, dass die Annahme unrichtig sei, dass man aus dem Mandelöl die reinste Ölsäure darstellen kann. Diese Annahme war es auch, welche Saytzeff veranlasste, bei seinen Untersuchungen über Ölsäure vom Mandelöl auszugehen.

Da bis nun in allen bisher untersuchten nicht trocknenden Ölen neben Ölsäuren immer Linolsäure gefunden wurde, so werden weitere Untersuchungen abzuwarten sein, um zu entscheiden, aus welchen Ölen und Fetten man reine, von Linolsäure freie Ölsäure darstellen kann.

Das Mandelöl, welches wir unseren Untersuchungen zu Grunde legten, wurde in der k. k. Hofapotheke zu Wien durch kaltes Pressen süsser Mandeln bereitet und wir verdanken dasselbe der Güte des Herrn Kremel. Das Sesamöl, welches wir untersuchten, verdanken wir Herrn Dr. Benedikt und erhielten die Versicherung, dass es unverfälscht sei.

Olivenöl.

In der am 21. Juli 1888 der kais. Akademie vorgelegten Abhandlung haben wir unseren Ausführungen die in der Literatur vorgefundenen Angaben zu Grunde gelegt, dass das Olivenöl 28 Proc. Arachin und Stearin enthalte. Da wir aber bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren eines Olivenöles, welches die

---

[1] Journal f. pr. Ch. 33. S. 300.

Jodzahl 83 hatte, ein Oxydationsproduct erhielten, welches nur 6 Perc. Sativinsäure neben 94 Perc. Dioxystearinsäure enthielt, so stiegen uns Zweifel auf, ob denn die Menge der Glyceride der gesättigten Fettsäuren wirklich eine so bedeutende sei. Wir haben daher nach der Methode von Oudemans die Zusammensetzung der Fettsäuren unseres Olivenöls bestimmt und als Mittel mehrer übereinstimmender Analysen gefunden, dass 100 Theile dieses Olivenöls 13 Theile von Glyceriden gesättigter Fettsäuren und 87 Theile an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren enthalten.

Über die Amide der Kohlensäure

(II. Mittheilung)

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

Im vorigen Jahre habe ich auf die Zusammengehörigkeit einiger Körper hingewiesen,[1] welche als „Amide der Kohlensäure" bezeichnet werden können, weil sie direct oder indirect aus Kohlendioxyd und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehen, beim Erhitzen aber leicht Wasser aufnehmen und glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Die Amide der Kohlensäure sind noch durch andere gemeinsame Reactionen, welche in dem Verhalten beim Erhitzen mit Ätzkali oder Kalk und im Verhalten beim Erhitzen für sich allein bestehen, ausgezeichnet.[2] Diese Reactionen waren bisher nur bei dem einen oder anderen dieser Körper bekannt, für viele mussten sie erst gefunden werden; nachdem dies geschehen, war es möglich, dieselben in einer zusammenfassenden Darstellung, wie sie die vorliegende Arbeit bringt, zu behandeln.

Im Folgenden sollen zuerst die benützten Methoden allgemein besprochen, dann Einzelnheiten über die Versuche angeführt werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 378 oder Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., XCVII. Bd., II b, April 1888.

[2] Vergl. meine vorläufige Mittheilung im Anzeiger der k. Akad. d. Wissensch., 1888, S. 167.

A. Allgemeiner Theil.

I. Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Ätzkalk auf die Amide der Kohlensäure.

1. Schmelzen mit Ätzkali. Schmilzt man Kaliumhydroxyd[1] in einem Silberschälchen, ohne dass Rothgluth erreicht wird und trägt in kleinen Antheilen ein Amid der Kohlensäure ein, so findet unter meist lebhaftem Verzischen Bildung von cyansaurem Kalium statt. Zum Nachweise desselben benützte ich folgende Reactionen:

1. Die wässerige Lösung der Schmelze gibt auf Zusatz von Silbernitrat bei vorsichtigem Neutralisiren mit sehr schwacher Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Verdünnte Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung, die beim Erwärmen vollständig wird, ebenfalls, es entweicht Kohlensäure und auch bei sehr vorsichtigem Zufügen von verdünntem Ammon lässt sich nun nichts mehr fällen. Zusatz von Lauge zur salpetersauren Lösung verursacht Ammoniakentwicklung. Dass auch die Schmelze selbst durch Behandlung mit Wasser, Säure und Lauge in dieser Art geprüft werden konnte, ist selbstverständlich.

2. Setzt man zur Schmelze wasserfreies Chlorcalcium und erhöht die Temperatur zum Glühen, so findet Gasentwicklung statt und das Product gibt nun die Cyanamidreactionen.[2]

Ich glaube, dass man auf diese Art Cyansäure ebenso sicher nachweisen kann, wie durch die Überführung in Harnstoff; ausserdem gestatten aber diese Methoden eine annähernde Bestimmung der Ausbeute.

Sollte das cyansaure Silber analysenrein dargestellt werden, so fällte man aus der wässerigen Lösung der Schmelze meist zuerst die Kohlensäure mit Baryumnitrat, schied aus dem Filtrate das Silbercyanat mittelst salpetersaurem Silber und Salpetersäure ab, löste es nach dem Auswaschen nochmals in Ammoniak und

---

[1] Es wurde „Kal. hydr. alk. dep." benützt.

[2] Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema $2KNCO + CaCl_2 = 2KCl + CaN.Cy + CO_2$. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 206.

fällte mit sehr verdünnter Salpetersäure, die immer nur zugesetzt wurde, bis ganz schwach saure Reaction eintrat.

In Form von Cyankalium enthält die Schmelze Cyan nicht oder nur in Spuren, wie wiederholte Versuche, Berlinerblau zu erhalten, gezeigt haben.

2. Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 100°. Die Untersuchungen von Haller und Arth (s. u.), welche ergeben hatten, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Harnstoffe und Urethane ebenfalls Kaliumcyanat gebildet wird, boten Veranlassung, auch andere Amide der Kohlensäure auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Weingeist zu prüfen.

Nachdem ich mich durch Vorversuche überzeugt hatte, dass cyansaures Kalium bei mehrstündigem Erhitzen mit gewöhnlicher, d. h. wasserhältiger alkoholischer Kalilauge merklich unter Ammoniakbildung zersetzt wird, habe ich jene Versuche, bei denen die Ausbeute bestimmt werden sollte, in der Regel mit möglichst wasserfreien Materialien ausgeführt und zu diesem Zwecke folgendermassen operirt: In das sorgfältig getrocknete Einschmelzrohr kam die ebenfalls getrocknete gewogene Substanz (0·3—1·5 *g*), dann etwas absoluter Alkohol (10—20 cm^3), endlich rasch ein Stängelchen (1—3 *g*) eben bei Rothgluth geschmolzenes und im Exsiccator erkalten gelassenes Ätzkali.[1] Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr allmählig auf circa 100° C. erhitzt, dabei anfangs öfter geschüttelt und endlich auf dieser Temperatur 12 Stunden oder länger erhalten. (So angestellte Versuche sind als mit „absolut alkoholischer Kalilauge“ ausgeführt bezeichnet.) Nach der angegebenen Zeit hatte sich Kaliumcyanat in oft centimeterlangen Nadeln abgeschieden, wenn die Einwirkung im gewünschten Sinne verlaufen war.

Zum sicheren Nachweis der Cyansäure wurde das Kaliumcyanat, wie oben angegeben, in das Silbersalz übergeführt und dieses entweder auch durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure gereinigt, oder, was mir oft zweckmässiger schien,

---

[1] Diese Vorsichtsmassregeln haben übrigens nur relativen Werth, weil bei mehreren Versuchen Wasser chemisch frei wurde (z. B. aus Dicyandiamidinsulfat und Kaliumhydroxyd).

in zwei Fractionen gefällt, und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt. Es soll damit nicht gesagt sein, dass das zuerst erhaltene (unten als „roh“ bezeichnete) Silbercyanat noch besonders unrein war, immerhin betrug aber sein Silbergehalt um 1—1½% weniger als die Rechnung verlangte.

Die Versuche haben gelehrt, dass alle Amide der Kohlensäure, welche zwei oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge reichlich Cyanat bilden. Ausgenommen ist die Cyamidokohlensäure.

3. Glühen mit Calciumoxyd. Die Anregung zur Untersuchung über das Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Glühen mit Kalk gab folgende Überlegung: Die cyansauren Salze der Erdalkalimetalle gehen nach Drechsel's Untersuchungen beim Glühen in Cyamide über.[1] Wenn nun die Kohlensäureamide beim Erhitzen mit Kali Cyanat bildeten, so mussten sie dementsprechend beim Glühen mit Kalk Cyamid liefern.

In dem Ergebniss der einen Versuchsreihe lag eine Controle für die andere.

Die Cyamidbildung ist also keine von der Cyanatreaction grundsätzlich verschiedene Reaction, wohl aber ist sie eine bequemere Form derselben, denn man kann Cyanamid mit Hilfe seines charakteristischen Verhaltens zu Silbersalzen u. s. w. leichter in geringer Menge sicher nachweisen als Cyansäure.

Zu den Versuchen benützte ich aus unten angeführtem Grunde möglichst wasserfreies Calciumoxyd. Dasselbe wurde im gepulverten Zustande mehrere Stunden in Koksfeuer geglüht und dann in sehr sorgfältig verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Eine gewogene Menge dieses gebrannten Kalkes verlor beim mehrmaligen neuerlichen Glühen am Gebläse nur 0·4% an Gewicht.

Mit solchem Kalk wurde der zu untersuchende Körper in einem Reibschälchen in dem beiläufigen Verhältnisse von 1 Substanz auf 4 Calciumoxyd innig gemischt, das Gemenge in ein Proberöhrchen gebracht (bei quantitativem Arbeiten natürlich nachgespült) und nun über dem Bunsenbrenner einige Minuten einer

[1] $Ca(NCO)_2 = CO_2 + CaCN_2$; Drechsel l. c.

Temperatur ausgesetzt, bei der gewöhnliches Glas eben weich wird. Dabei entwickeln die Amide der Kohlensäure selbstverständlich Ammoniak, meist entsteht eine kleine Menge weissen Sublimates,[1] von einer Verkohlung oder Braunfärbung ist nichts zu bemerken. Zieht man das Product mit kaltem Wasser aus und setzt ammoniakalische Silberlösung zu, so entsteht der bekannte gelbe Niederschlag von Silbercyamid, der noch nöthigenfalls durch Auflösen in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak gereinigt werden kann. Zur sicheren Identificirung habe ich öfters den Silbergehalt bestimmt, auch Cyanamid selbst daraus dargestellt oder endlich wenigstens das Verhalten beim Erhitzen beobachtet, welches bekanntlich sehr charakteristisch ist.

Die eben beschriebene Reaction soll in Hinkunft kurz „Cyanamidreaction" genannt werden.

Sie gelingt nicht nur bei den eigentlichen Kohlensäureamiden, sondern auch bei vielen Derivaten derselben, wie Monophenylharnstoff, Methyl-, Äthyl- und Isobutylbiguanidverbindungen, weiters bei Harnsäure,[2] Theobromin, (wasserfreiem) Caffeïn, Parabansäure, Oxalursäure, Fulminursäure, Kreatin, ferner mit Rhodanammonium und Schwefelharnstoff (bei welch' letzteren natürlich nach dem Ausziehen mit Wasser der Schwefel des Schwefelcalciums mit Silber und Salpetersäure gefällt werden muss, bevor man auf Cyanamid reagirt) u. s. w.

Besonders hervorheben möchte ich, dass bei den eigentlichen Amiden der Kohlensäure sehr geringe Mengen hinreichen, um die Cyanamidreaction hervorzubringen. Mit einigen Centigrammen arbeitet man am bequemsten, ich habe aber auch z. B. mit bloss einem Milligramm Harnstoff, Biuret, Ammelin, saurem Biguanidsulfat, Dicyandiamidincarbonat u. s. w., ja auch mit 0·3 *mg* Mellon noch deutliche Silberniederschläge erhalten. Bei so geringen Mengen verfuhr man folgendermassen: In ein wenige Millimeter weites, einseitig geschlossenes Röhrchen brachte man die Substanz, mischte mittelst eines Glasstäbchens einige

---

[1] Melamin?

[2] In drei Versuchen wurden 15, 16 und 17% Cyanamid vom Gewichte der Harnsäure erhalten.

Milligramme Kalk bei, erhitzte, setzte im Röhrchen ein paar Tropfen Wasser zu, brachte mit Hilfe eines Pipettchens einen Tropfen in ein auf dunkler Unterlage befindliches Uhrglas und fügte endlich etwas ammoniakalische Silberlösung zu, die keinen grossen Überschuss an Ammoniak enthielt.

Dass man auf die Trockenheit der Materialien sein Hauptaugenmerk zu lenken hat, will ich noch besonders bemerken; auch etwa vorhandenes Krystallwasser soll entfernt werden. Wahrscheinlich zersetzt Wasser das Calciumcyamid im Sinne der Gleichung:

$$CaN_2C + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Wird z. B. ein Gemisch von Guanidincarbonat und Kalk, mit welchem die Reaction prachtvoll gelingt, mit einigen Tropfen Wasser vor dem Glühen befeuchtet, so bleibt die Cyamidbildung vollständig aus. In Folge dessen habe ich bei den unten angegebenen Gleichungen kein Wasser als chemisch frei werdend angeführt, sondern die Umsetzung nach dem allgemeinen Schema

$$3C_nH_{3n-2p}N_nO_{2m-p} + 3mCaO = pCaCN_2 + (3m-p)CaCO_3 + \\ + (3n-2p)NH_3$$

angenommen, welches allerdings nur eine Gesammtgleichung darstellt, deren Einzelglieder noch zum Theile nicht bekannt sind (wie Drechsel[1] in einem speciellen Falle [beim Melam] bemerkt hat). Thatsache ist übrigens, dass beim Glühen von Amiden der Kohlensäure mit Kalk nur wenig, vielleicht auch mitunter kein Wasser entweicht, und dass im Rückstande Kohlensäure immer nachgewiesen werden konnte, wenn darauf geprüft worden war.

Aus dem Besprochenen ist noch zu entnehmen, dass man die „Cyanamidreaction" bei der qualitativen Prüfung stickstoffhältiger organischer Körper verwerthen können wird, sobald festgestellt ist, dass Substanzen, welche nicht Amide der Kohlensäure sind und auch in keinen Beziehungen zu ihnen stehen, nicht so leicht oder überhaupt kein Cyanamid bilden. Es war mir

[1] Journal für praktische Chemie (2), 21, 81.

noch nicht möglich, eine grössere Anzahl von Versuchen in dieser Richtung anzustellen, ich habe bisher nur etwa ein Dutzend Repräsentanten der verschiedensten Körperclassen auf ihr Verhalten beim Glühen mit Kalk u. s. w. geprüft und dabei allerdings nie Cyanamid in nennenswerther Menge erhalten. In Spuren entstand es in einem Falle, doch braucht dies nicht Wunder zu nehmen, da beim Erhitzen von stickstoffhältigen Körpern mit Calciumoxyd leicht etwas Cyancalcium gebildet wird, welches durch Oxydation in Calciumcyamid übergehen kann.

Zur Vermeidung von Wiederholungen stelle ich die besprochenen Versuchsanordnungen in einer Übersicht zusammen, aus welcher die später gebrauchten Bezeichnungen zu entnehmen sind. Es bedeutet:

Methode I: Schmelzen mit Ätzkali und qualitativen Nachweis der Cyansäure.

Methode II: Schmelzen mit Ätzkali und quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode III: Schmelzen mit Ätzkali, Zusatz von Chlorcalcium, Fällung von Silbercyamid, Wägung oder Titrirung desselben zur Ermittelung der Ausbeute.

Methode IV: Behandlung mit alkoholischer Lauge bei 100°, quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode V: Glühen mit Kalk und qualitative Prüfung des Silbercyamids.

Methode VI: Glühen mit Kalk und Wägung oder Titrirung des Silbercyamids behufs Ermittelung der Ausbeute.

II. Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen bis zum schwachen Glühen verkohlen die Amide der Kohlensäure nicht; auch geben sie nur wenige Endproducte, von welchen neben Kohlendioxyd und Ammoniak Cyansäure und Mellon die wichtigsten, wenn nicht einzigen sind. Da der letztgenannte Körper sich bekanntlich bei starkem Glühen ohne Hinterlassung eines Rück-

standes unter Bildung flüchtiger Producte zersetzt, gilt ein Gleiches auch für sämmtliche Kohlensäureamide.

Die meisten der zu besprechenden Körper sind übrigens auf ihr Verhalten beim Erhitzen bereits von Anderen untersucht worden.

Anhang.

Zur quantitativen Bestimmung der Cyansäure und des Cyanamids mittelst ihrer Silberverbindungen.

Um zu erfahren, mit welcher Genauigkeit Cyansäure und Cyanamid als Silberverbindungen abgeschieden werden können, mussten einige Versuche ausgeführt werden, von denen hier die Rede sein soll.

1. Cyansäure. Silbercyanat wird bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat durch neutrale oder ganz schwach saure, Ammoniumverbindungen enthaltende wässerige Lösungen kaum aufgenommen. Je mehr Ammoniumsalze zugegen sind, desto wichtiger ist die gleichzeitige Anwesenheit des Silbersalzes.

Versuche.

1. 0·7411 *g* cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit verdünnter Salpetersäure allein vorsichtig gefällt, einige Stunden stehen gelassen, filtrirt, nun zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknet, gaben 0·6905 *g*, d. i. 93·2 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 1·1147 *g* in Ammoniak gelöst und unter Zusatz von Silbernitrat gefällt, dann wie oben behandelt, gaben 1·0800 *g* oder 96·9 Theile statt 100·0 Theilen.

Der zweite Versuch zeigt, dass man die Ausbeute an Cyansäure bis auf einige Procente genau ermitteln konnte. Einen wesentlichen Verlust durch die Bildung von Harnstoff hatte man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu befürchten.

2. Cyanamid liess sich nicht so genau bestimmen, denn seine Silberverbindung ist, wie bekannt, nicht bloss in starker Ammoniakflüssigkeit, sondern auch bei Gegenwart von viel Wasser, Ammoniumsalzen und freiem Ammon merkbar löslich. Von neutralen Flüssigkeiten wird es weniger leicht aufge-

nommen,[1] doch habe ich auf eine so zu erreichende grössere Genauigkeit verzichtet, weil ich bei der Fällung aus ammoniakalischer Lösung reineres Silbercyamid zu erhalten hoffte. Die Gegenwart von Silbernitrat vermindert auch beim Cyanamidsilber die Löslichkeit; denn löst man etwas von dem frischgefällten gelben Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, so fällt schwache Ammoniakflüssigkeit allein oft nichts, erst nach Zusatz von salpetersaurem Silber erhält man eine Trübung oder einen Niederschlag.

Über die Fällbarkeit aus ammoniakalischer Lösung geben die folgenden Versuche Aufschluss; sie zeigen, dass man das Cyanamid bis auf circa 10% genau ermitteln konnte.

1. 0·3823 *g* Cyanamidsilber wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages, vom Filter abgelöst, wog 0·3180 *g*; am Filter blieb eine Menge, welche nach dem Verbrennen desselben und Abzug der Asche 0·0175 *g* Silber gab; also wurden im Ganzen 0·3396 *g* wieder gewonnen, d. i. 88·8 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 0·3168 *g*, ebenso behandelt, gaben 0·2678 *g* Niederschlag und 0·0107 *g* Silber, also zusammen 0·2809 *g* Silbercyamid, d. i. 88·7 Theile statt 100 Theilen.

Zur unvollständigen Abscheidbarkeit kommt noch die wechselnde chemische Zusammensetzung des Silbercyamids als weitere Fehlerquelle, die nur durch jedesmalige Analysen hätte umgangen werden können. Da solche die Arbeit unnöthig in die Länge gezogen haben würden, nahm ich bei den Ausbeutebestimmungen einen Theil des bei 100—105° getrockneten gelben Niederschlages gleich 0·1914 Theilen Cyanamid, was einem Silbergehalt von 81·6% entspricht (wenn man voraussetzt, dass der Niederschlag aus Disilbercyamid und Monosilbercyamid besteht). Diese Zahl ist ein arithmetisches Mittel mehrerer von Drechsel, Mulder und Beilstein und Geuther veröffentlichter Analysenresultate.[2]

Natürlich konnten nach all' dem die Ausbeuten meist nur annähernd bestimmt werden, und dies musste auch im Allge-

---

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 191.

[2] Vergl. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 308.

meinen genügen; sind doch die Versuchsmethoden „Schmelzen mit Kali“ und „Glühen mit Kalk“ nicht derart, dass man hiebei auf constante Ergebnisse hätte rechnen können. Jedenfalls musste aber wenigstens an einzelnen Beispielen gezeigt werden, dass die Ausbeuten an Cyansäure und Cyanamid relativ bedeutende sind.

B. Specieller Theil.

1. Carbaminsäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Carbaminsaure Alkalien geben beim Glühen Cyanate.[1]

β) Die Ester der Carbaminsäure liefern, mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, ebenfalls cyansaures Salz. Untersucht sind bisher: Borneol-,[2] Äthyl-,[3] Isobutyl-, Amyl- und Caprylurethan.[4]

b) Zum Glühen mit Kalk.

Carbaminsaure Erdalkalien geben beim Glühen Cyamide.[5]

2. Cyansäure.

Über die Umwandlung der Erdalkalicyanate in Cyamide siehe oben.

3. Harnstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Eintragen von Harnstoff in geschmolzenes Ätzkali erhält man Cyanat, dessen Menge nach Methode III annähernd bestimmt worden ist.

---

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

[2] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 14, 2074; die Verbindung wurde damals für Borneolcyanat gehalten; vergl. daselbst 15, 1086.

[3] Arth, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 17, Ref. 205.

[4] Arth, Compt. rend., 102, 977; Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 19, Ref. 338.

[5] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

Versuche.

1. Die aus 1 *g* Kaliumhydroxyd, 2 *g* Harnstoff und Chlorcalcium erhaltene Schmelze wurde in 500 cm^3 Wasser gelöst; davon wurden 100 cm^3 nach dem Filtriren mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt und so 0·1478 *g* gelber Niederschlag und 0·0076 *g* Silber, entsprechend 0·0300 *g* Cyanamid, d. i. **21%** der möglichen Ausbeute an Cyanamid oder Cyansäure erhalten.

2. 1 *g* Harnstoff in 1 *g* Kalihydrat eingetragen, 1 *g* Chlorcalcium zugesetzt, in 250 cm^3 Wasser gelöst, 100 cm^3 davon, wie oben gefällt, das Silbercyamid in Salpetersäure gelöst, und mit Salzsäure titrirt. Gefunden wurden durch Umrechnung 0·0398 *mg* Cyanamid oder **28%** der möglichen Ausbeute an Cyansäure.

3. und 4. Bei Anwendung von 2 *g* Harnstoff auf 1 *g* Kaliumhydroxyd wurden **18%**, aus 1 *g* Harnstoff und 2 *g* Kali **11%** der möglichen Ausbeute erhalten.

Man erkennt, dass das Verhältniss von 1 : 1 unter den angegebenen das günstigste ist.

Die Bildung des cyansauren Kaliums hat man sich wohl so zu erklären, dass man annimmt, das Carbamid verwandle sich zunächst in Ammoniumcyanat, welches mit der starken Base Kaliumcyanat liefert.

Reactionsgleichung:

$$CO(NH_2)_2 + KOH = KNCO + H_2O + NH_3.$$

Diese Umsetzung erklärt die Angabe von Dumas,[1] dass der Harnstoff unter Umständen beim Erhitzen mit Ätzkali nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgebe. (Allerdings ist nicht einzusehen, warum Dumas bei Anwendung von gewöhnlichem, d. h. wasserhaltigem Ätzkali weniger Ammoniak erhalten hat als mit Hilfe von wasserfreiem.)

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geben gewöhnlicher Harnstoff, sowie Monoäthyl- und unsymmetrisches Diäthylcarbamid nach Haller cyansaures Kalium.[2] Eine Wiederholung des Versuches mittelst „absolut"

---

[1] Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 4, 293.

[2] Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 1886, Ref. 338.

alkoholischer Lauge und gewöhnlichem Harnstoff hat nach Methode IV 80% der theoretischen Ausbeute ergeben.

b) Glühen mit Kalk.

Die Bildung von Cyamid wird durch folgenden Versuch bewiesen, der nach Methode VI ausgeführt worden ist.

1 *g* Harnstoff wurde mit 4 *g* Calciumoxyd innig gemischt, geglüht, das Product fein gepulvert, mit Wasser verrieben und auf 250 cm^3 verdünnt, 100 cm^3 davon mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt, der gelbe Niederschlag in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure titrirt; es wurden 10·1 cm^3 (1 cm^3 = 30·9 *mg* Ag) verbraucht, also 18·2% Cyanamid vom Gewichte des Harnstoffes erhalten; die unten angegebene Reactionsgleichung verlangt 23·3%, die Ausbeute betrug demnach 78% der theoretischen.

Durch diese Reaction ist Cyanamid leicht in grösserer Menge direct aus Harnstoff zu bekommen.

Reactionsgleichung:

$$3CO(NH_2)_2 + 3CaO = CaCN_2 + 2CaCO_3 + 4NH_3.$$

Ist die directe Bildung von Cyanamid aus Harnstoff auch nicht neu — in Beilstein's Handbuch wird ja sogar als Darstellungsmethode von Cyanamid angegeben, man solle nach Fenton Harnstoff mit Natrium gelinde erwärmen, mit Silber fällen u. s. w. —, so hat doch die Reaction deshalb Interesse, weil sie vielleicht die glatteste Überführung des einen Körpers in den anderen ermöglicht. Dass sie sich zur Darstellung von Cyanamid eignet, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Man hat nur zu verfahren, wie es Drechsel für die Gewinnung von Cyanamid aus rohem Melam empfiehlt, d. h. den Glührückstand mit kaltem Wasser anzurühren, zu filtriren, Kohlensäure einzuleiten, aufzukochen und das Filtrat vom Calciumcarbonat unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure einzudampfen. Selbstverständlich lässt sich das Gesagte auf jedes andere Amid der Kohlensäure oder auf ein Gemisch mehrerer ohne Weiteres übertragen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst bekanntlich Kohlensäure, Ammoniak, Biuret, Ammelid, Cyanursäure; siehe daher diese.

4. Cyanamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von Ätznatron mit Kaliumcyanat hat Drechsel[1] Cyamid erhalten. Die Reaction lässt sich aber auch umkehren. Dampft man z. B. Cyanamid mit starker Lauge ab und erhitzt den Rückstand bis nicht ganz zum Glühen, so gibt er nach dem Übersättigen mit verdünnter Säure und Zusatz von Lauge etwas Ammoniak ab.

β) Beim Erhitzen von Natriumcyamid mit wässerigem Alkohol entsteht nach Drechsel[2] Harnstoff. In Folge dessen war die Cyanatbildung bei der Einwirkung alkoholischer Lauge von vorneherein zu erwarten. Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt, doch muss bemerkt werden, dass es nicht gelungen ist, eine vollständige Umsetzung zu erzielen; etwas Cyanamid bleibt immer unangegriffen, manchmal mehr, manchmal weniger. Wasserhältige alkoholische Kalilauge wirkt erklärlicher Weise besser als absolute. Mitunter wurde gar kein Cyanat erhalten.

Versuche.

1. 0·7 *g* Cyanamid mit 10 *cm*³ gewöhnlicher 20-procentiger alkoholischer Lauge circa 18 Stunden auf 100° erhitzt, gaben nach Methode IV 1·15 *g* rohes Silbercyanat, welches gereinigt und analysirt wurde: 0·5127 *g* gaben 0·4889 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber statt 72·0%.

2. Nach 24-stündigem Erhitzen von 0·7195 *g* Cyanamid mit circa 1·7 *g* Kaliumhydroxyd, 10 *cm*³ absolutem Alkohol und 1 *cm*³ Wasser auf 100—103° wurden beim Fällen des mit Wasser stark verdünnten Rohrinhaltes zunächst 1·5815 *g* aus Cyanat und Cyamid bestehenden Niederschlages und 0·0255 *g* Silber erhalten. 1·577 *g* des Niederschlages wurden über Nacht in der Kälte mit ammoniakalischem Wasser stehen gelassen; ungelöst blieben 0·2405 *g*. Aus dem Filtrate erhielt man durch Fällung mit verdünnter Salpetersäure 1·2943 *g* Niederschlag. Nimmt man

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 21, 89.

[2] Daselbst (2), 11, 328.

denselben als reines Silbercyanat an, so wurden über 51% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

3. 0·454 *g* Cyanamid, welche gleichzeitig mit circa 1·7 *g* Kaliumhydroxyd und 10 *cm*³ Alkohol derselben Temperatur ausgesetzt wurden, gaben fast kein Cyanat.

4. Bei einem anderen Versuch wurden unter Anwendung von „absolut alkoholischer" Kalilauge 61·2% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

b) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst Dicyandiamid, Melam und Ammoniak.[1]

5. Guanidin.

Die zu besprechenden Versuche sind mit dem kohlensauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Guanidincarbonat in geschmolzenes Ätzkali wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 *g* Guanidinsalz, in 1 *g* Kaliumhydroxyd eingetragen, gab nach Methode III Cyanamidsilber, von welchem zwei Fünftel 6·4 *cm*³ Salzsäure entsprachen; also wurden 11·6% Cyanamid vom Gewichte des Guanidincarbonats oder 50% der möglichen Cyansäureausbeute erhalten.

2. Beim Eintragen von 0·5 *g* Guanidincarbonat in 2 *g* Ätzkali erhielt man nach Methode II Silbercyanat, das bei der Analyse 71·5% Silber statt 72·0% ergab: 0·382 *g* lieferten 0·363 *g* Silberchlorid.

β) Da Guanidin beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff gibt,[2] war die Cyanatbildung beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge ebenfalls wahrscheinlich. Die Versuche haben diese Annahme als richtig erwiesen. Man erhält etwa 50% der theoretischen Ausbeute. Nach der Analogie mit der Harnstoffumsetzung

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 13, 331.

[2] Baumann, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 6, 1376.



dürfte die Spaltung durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{c} \text{H} \mid \text{NH} \\ \quad\;\; | \\ \text{H}_2\text{N}-\mid-\text{C} \quad + \; \frac{\text{O}}{\text{H}_2} \\ \quad\;\; \| \\ \text{NH} \end{array}$$

Versuche.

1. $1 \cdot 5\,g$ Guanidincarbonat gaben nach zwölfstündigem Erhitzen mit $20\,cm^3$ 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Kalilauge (Methode IV) $1 \cdot 1\,g$ Silbercyanat oder 44% der theoretischen Ausbeute.

Analyse: $0 \cdot 5435\,g$ gaben $0 \cdot 5180\,g$ Chlorsilber oder $71 \cdot 8\%$ Silber, statt $72 \cdot 0\%$.

2. $0 \cdot 4108\,g$ des Guanidinsalzes gaben bei 15-stündiger Behandlung mit absoluter Lauge $0 \cdot 344\,g$ Silberniederschlag oder 50% der Theorie.

3. $0 \cdot 4185\,g$ gaben nach 24-stündigem Erhitzen mit absoluter Lauge $0 \cdot 3540\,g$ Niederschlag und $0 \cdot 0235\,g$ Silber, d. i. 55% der Theorie.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Glüht man ein Guanidinsalz mit Kalk, so findet Zersetzung nach dem Schema

$$CH_5N_3 = NH_3 + CN_2H_2$$

statt. Für das kohlensaure Salz lautet mit Rücksicht auf das im allgemeinen Theil Angegebene die Gleichung:

$$(CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 + 3\,CaO = CaCN_2 + 2\,CaCO_3 + 4\,NH_3.$$

Bekanntlich entsteht aus Cyanamid und Salmiak Guanidin; es kann also die in Rede stehende Reaction auch als Umkehrung von Erlenmeyer's Synthese aufgefasst werden.

Die Ausbeute an Cyamid ist keine geringe.

Übrigens ist die Bildung eines Cyanamids aus Guanidin nicht neu, denn Melamin entsteht ja beim Erhitzen von dem kohlen-

sauren Salze, wie Nencki[1] und Smolka und Friedreich[2] gezeigt haben.

Versuche.

1. Aus 0·2322 *g* Guanidincarbonat wurden nach Methode VI 0·1125 *g* gelber Niederschlag und 0·0192 *g* Silber erhalten, d. i. 48% von der aus obiger Gleichung berechneten Menge.

2. Aus 0·2072 *g* derselben Substanz wurden 0·0886 *g* Niederschlag und 0·0222 *g* Silber, d. i. 46% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Das Cyanamidsilber vom ersten Versuch wurde analysirt: 0·1125 *g* gaben 0·1151 *g* Chlorsilber und 0·0038 *g* Silber oder 80·3% Silber.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Guanidincarbonat gibt Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, ein weisses Sublimat und einen gelben mellonartigen Körper als Rückstand.[3]

6. Biuret.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Nachdem durch Einwirkung von heissem Barytwasser auf Biuret Harnstoff erhalten werden kann,[4] musste die Bildung von cyansaurem Salz beim Eintragen vom Allophanamid in geschmolzenes Ätzkali oder beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zu erwarten sein. Die Versuche haben die Richtigkeit des Vorausgesetzten nachgewiesen.

α) Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat. Versuch nach Methode III:

0·5 *g* Biuret wurden in 0·5 *g* Kaliumhydroxyd eingetragen; zwei Drittel der Schmelze entsprachen beim Titriren des Silbercyamids 4·1 cm^3 Salzsäure und diese 22% der theoretischen Ausbeute.

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 17, 235.
[2] Monatshefte für Chemie, X, 91.
[3] Strecker, Annalen der Cemie, 118, 161.
[4] Finckh, Annalen der Chemie, 124, 336.

β) Alkoholische Kalilauge zersetzt das Biuret ebenfalls leicht. Die Ausbeute an Cyanat überstieg wiederholt 50% der theoretisch möglichen; dies beweist, dass beide Kohlenstoffatome an der Bildung des cyansauren Salzes theilnehmen. Cyanursäure konnte in dem Rohrinhalt nicht nachgewiesen werden, denn nach dem Erwärmen des Silberniederschlages mit verdünnter Salpetersäure fällte Ammoniak nichts mehr.

Reactionsgleichung:

$$C_2H_5N_3O_2 + 2KOH = 2KNCO + NH_3 + 2H_2O$$

oder

$$\left.\begin{array}{c|c} H & NH.CO \\ \hline H & NH\ CO \end{array}\right\rangle NH = NH_3 + 2CONH.$$

Versuche.

1. Aus 1 *g* Biuret und 15 *cm*³ gewöhnlicher alkoholischer Lauge wurde bei zwölfstündigem Erhitzen nach Methode IV Silbercyanat erhalten, wovon 0·4202 *g* 0·3998 *g* Chlorsilber gaben; der Silbergehalt betrug also 71·6%, die Rechnung verlangt 72·0%.

2. 0·5737 *g* Biuret gaben mit absolut alkoholischer Lauge aus 1·5 *g* Kalihydrat und 13 *cm*³ Alkohol nach Methode IV zunächst 1·4107 *g* weissen Silberniederschlag und 0·0323 *g* Silber (was 87% der möglichen Ausbeute entspricht). Nun wurden 0·8971 *g* dieses rohen cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt und so 0·786 *g* erhalten. Diese entsprechen noch immer 76% von der theoretischen Ausbeute. Analyse: 0·786 *g* gaben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink im Platintiegel 0·5663 *g* Silber oder 72·0%, berechnet 72·0%.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Es entstehen Calciumcyamid und Ammoniak nach dem Reactionsschema:

$$3C_2H_5N_3O_2 + 6CaO = 2CaCN_2 + 4CaCO_3 + 5NH_3.$$

Versuch nach Methode VI.

0·25 *g* Biuret wurden mit 1 *g* Kalk geglüht; zwei Drittel des wässerigen Auszuges gaben Silbercyamid, welches 4·6 cm^3 Salzsäure oder 0·0333 *g* Cyanamid entsprach. Also wurden 73% der theoretischen Ausbeute gewonnen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Das Biuret gibt zunächst Cyanursäure und Ammoniak.[1]

7. Dicyandiamidin.

Die Versuche sind fast durchwegs mit dem schwefelsauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

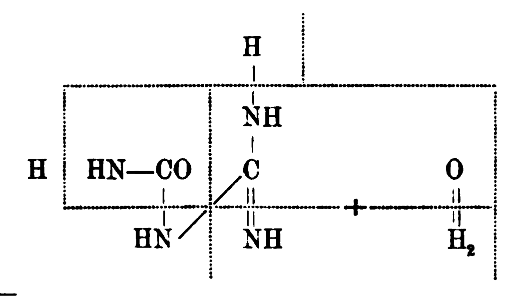
α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamidinsulfat in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nach Methode I nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt auf das Dicyandiamidin ebenfalls leicht ein. Die Ausbeute an Cyanat ist eine bedeutende und übersteigt wahrscheinlich wie beim Biuret 50% der theoretischen. Die definitive Entscheidung darüber muss ich mir aber noch vorbehalten.

Reactionsschema:

$$C_2H_6N_4O + 2KOH = 2KNCO + 2NH_3 + H_2O,$$

oder nach der Analogie mit Biuret:



[1] Baeyer, Annalen der Chemie, 130, 155.

Versuche.

1. 1·5 *g* krystallisirten Dicyandiamidinsulfats gaben bei Behandlung mit gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1 *g* rohes Silbercyanat, welches nach der Reinigung analysirt wurde: 0·4850 *g* gaben 0·4629 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber; die Rechnung verlangt 72·0%.

2. 0·4392 *g* wasserfreien Salzes, die mit absolut alkoholischer Kalilauge 20 Stunden erhitzt wurden, gaben 0·595 *g* rohes cyansaures Silber und 0·0228 *g* Silber; da der Silbergehalt des Cyanats bloss 70·2% betrug, sollen aus diesem Versuche keine bestimmten Schlüsse über die mögliche Ausbeute gezogen werden; wäre der Silberniederschlag rein gewesen, so würde die Ausbeute 72% der theoretischen betragen haben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyamidbildung kann durch die Gleichung

$$C_2H_6N_4O+2CaO = CaCN_2+CaCO_3+2NH_3$$

ausgedrückt werden.

Versuch.

0·5 *g* wasserfreien Sulfates wurden mit 2 *g* Kalk nach Methode VI verarbeitet; zwei Drittel des Cyamids entsprachen 22·3 *cm*³ Rhodanlösung (1 *cm*³ = 11·262 *mg* Ag), daher wurden 64% der theoretischen Ausbeute erzielt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Dicyandiamidincarbonat[1] schmilzt, braust auf, gibt nach Ammoniak riechende Dämpfe ab und wird dann fest, schliesslich gelb, mellonartig.

8. Dicyandiamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ (nach Methode I) nachgewiesen worden.

[1] Beim Sulfat wäre der Einwand möglich, dass die Schwefelsäure störend wirke.

Reactionsgleichung:

$$C_2H_4N_4+2KOH = 2KNCO+2NH_3.$$

β) **Einwirkung alkoholischer Kalilauge.** Beim Kochen von Dicyandiamid mit concentrirter Kalilauge hat Hallwachs[1] neben etwas amidodicyansaurem Salz Kaliumcyamid und -Cyanat (aus dem Geruche der mit Säure freigemachten Cyansäure geschlossen), sowie Melamin erhalten. Die Einwirkung alkoholischer Lauge verläuft (bei 100°) ähnlich, denn die Hauptmenge des Dicyandiamids verwandelt sich ebenfalls in Cyansäure und Cyanamid. Da man unter günstigen Umständen aus einem Molekül Dicyandiamid etwas mehr als ein Molekül der ersteren und etwas weniger als ein Molekül des letzteren erhält, dürfte vorerst nach dem Schema

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + H_2O = \underset{\text{Amidodicyansäure}}{C_2H_3N_3O} + NH_3$$

Amidodicyansäure gebildet werden, welche dann (siehe unten) in Cyansäure und Cyanamid zerfällt; dieses verwandelt sich zum Theil in jene.

Versuche.

1. 1 *g* Dicyandiamid gab nach zwölfstündigem Erhitzen mit 15 *cm*³ 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1·8 *g* robes Silbercyanat; dasselbe war nach dem Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure rein, denn 0·7894 *g* gaben 0·754 *g* Chlorsilber, enthielten also 71·9% Silber (Rechnung: 72·0%).

2. 0·4556 *g* Dicyandiamid wurden mit absolut alkoholischer Lauge aus 1 *g* Kalihydrat und 5 *cm*³ Alkohol zuerst 15, dann (nachdem der Rohrinhalt noch starke Cyanamidreaction gab) noch 24, endlich noch 14 Stunden auf 100—104° erhitzt. Der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und wog 1·3224 *g*. 1·2794 *g* davon wurden über Nacht mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt. So erhielt man 0·804 *g*

[1] Annalen der Chemie, 153, 298.

weissen (in NH_3 löslichen) und 0·414 *g* gelben (in NH_3 unlöslichen) Niederschlag; zu letzterem ist noch die 0·022 *g* Silber (mit der Filterasche gewogen) entsprechende Menge hinzuzufügen.

Analyse des weissen Niederschlages: 0·7776 *g* gaben 0·7396 *g* Chlorsilber oder 71·6% Silber; die Rechnung verlangt für Silbercyanat 72·0%.

Analyse des gelben Niederschlages: 0·414 *g* gaben 0·442 *g* Chlorsilber oder 80·4% Silber; Silbercyamid enthält 80·6 bis 84·37% Silber.

Rechnet man den beim Digeriren des gemischten Silberniederschlages mit Ammon erlittenen Verlust von 34 *mg* als Cyamid, so wurden aus 0·4556 *g* Dicyandiamid 0·2383 *g* Cyansäure und 0·0941 *g* Cyanamid erhalten. Also hatten sich verwandelt:

In Cyansäure ......51% } vom Gewichte des
in Cyanamid ....21% } Dicyandiamids.

3. Ein ebenso mit 0·5 *g* Substanz, 10 cm^3 Alkohol und 2 *g* Kaliumhydroxyd ausgeführter Versuch ergab nach 15-stündigem Erhitzen:

Cyansäure ....44% } vom Gewichte des
Cyanamid ....36% } Dicyandiamids.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist durch Drechsel[1] nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Die Substanz gibt Ammoniak und Melamin, welches sublimirt, und einen gelben Rückstand[2] (wohl Mellon).

9. Biguanid.

Die zu besprechenden Reactionen sind meist nicht mit Verbindungen von Rathke's einfachem, sondern mit jenen des

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.

[2] Drechsel, daselbst, (2), 13, 331.

(zuerst von mir dargestellten) Äthylbiguanids ausgeführt worden, hauptsächlich, weil ich von diesem eine grössere Menge in Form von neutralem und saurem Sulfat vorräthig hatte. Dass sich das eigentliche Biguanid nicht wesentlich anders verhält als das äthylirte, ist durch einige qualitative Versuche festgestellt worden. Über die Ausbeute bei der Einwirkung alkoholischer Lauge sollen noch Versuche unternommen werden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biguanidkupfer- und Äthylbiguanidkupfersulfat in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zerfällt Äthylbiguanid unter Bildung von Cyansäure, Ammoniak und Äthylamin, wahrscheinlich nach dem Schema

$$C_2H_6(C_2H_5)N_5+2KOH = 2KNCO+2NH_3+NH_2C_2H_5,$$

obschon bemerkt werden muss, dass es mir bisher nicht gelungen ist, 1 Molekül oder mehr Cyanat zu erhalten.

Versuche.

I. Der durch Erhitzen von 0·8574 *g* saurem Äthylbiguanidsulfat gewonnene Rohrinhalt wurde zuerst filtrirt (Rückstand *A*) und das Filtrat destillirt.

1. Das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag analysirt: 0·5871 *g* gaben 0·2591 *g* Platin oder 44·1%; die Rechnung verlangt für Platinsalmiak 43·9%. Das Filtrat, zur Krystallisation eingedampft, schied Äthylaminchlorplatinat ab: 0·3030 *g* Substanz gaben 0·1193 *g* Platin oder 39·4% (berechnet 39·3%).

2. Der Destillationsrückstand wurde mit *A* vereinigt, in Wasser gelöst, Silbercyanat fractionirt gefällt und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt: 0·414 *g* gaben 0·3898 *g* Chlorsilber und 0·004 *g* Silber oder 71·7% Ag; die Rechnung verlangt 72·0%.

II. Aus 0·681 *g* wasserfreiem neutralem Äthylbiguanidsulfat, *g* Kalihydrat und 10 *cm*³ absolutem Alkohol wurden 0·495 *g*

rohes Silbercyanat und 0·025 *g* Silber erhalten, welche Mengen 46% der berechneten Ausbeute entsprechen.

Zahlreiche andere Versuche haben keine wesentlich höheren Ausbeuten ergeben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Beim Glühen von Biguanidverbindungen mit Kalk entsteht Cyamid und Ammoniak; diese Zersetzung, welche durch die Gleichung

$$C_2H_7N_5 = 2CN_2H_2 + NH_3$$

in der einfachsten Weise versinnlicht wird, ist, wie man leicht erkennt, die Umkehrung von Herth's schöner Biguanidsynthese.

Versuch.

0·3 *g* Biguanidkupfersulfat wurden, mit 1·2 *g* Kalk gemischt, geglüht; fünf Sechstel der Lösung gaben 0·25 *g* Cyanamidsilber oder 61% der aus der Gleichung

$$3C_2H_7N_5 + 6CaO = 4CaCN_2 + 2CaCO_3 + 7NH_3$$

berechneten Menge.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Biguanidcarbonat verhält sich wie das entsprechende Dicyandiamidinsalz. (Äthylbiguanidverbindungen zersetzen sich unter Verkohlung.)

10. Amidodicyansäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Amidodicyansäure in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Durch alkoholische Kalilauge wird der Körper so gespalten, wie es Hallwachs bei der Einwirkung von kochendem Barytwasser als „sehr wahrscheinlich" annimmt, d. h. es wird aus einem Molekül Amidodicyansäure ein Molekül Cyansäure und ein Molekül Cyanamid gebildet:

$$C_2H_3N_3O = CONH + CN_2H_2.$$

Versuche.

1. 0·8992 *g* amidodicyansauren Silbers wurden 20 Stunden lang mit alkohol. Lauge erhitzt und sonst wie Dicyandiamid behandelt und gaben 0·4955 *g* gelben Niederschlag (dazu noch 0·0366 *g* Silber) und 0·7913 *g* weissen Niederschlag; werden diese Fällungen als reines Cyamid und Cyanat angenommen, so ergibt sich mit Rücksicht auf die oben angeführte Gleichung folgendes Verhältniss zwischen Theorie und Versuch:

	Berechnet	Gefunden
Cyansäure	0·2014 *g*	0·2269 *g*
Cyanamid	0·1967	0·1032.

Offenbar hatte sich secundär ein Theil des Cyanamids in Cyanat verwandelt.

2. 0·2 *g* reiner Amidodicyansäure gaben bei gleicher Behandlung cyansaures Silber, das bei der Analyse folgendes Resultat lieferte: Aus 0·1610 *g* erhielt man nach Auflösung in verdünnter Schwefelsäure und Reduction im Platintiegel 0·1162 *g* Silber oder 72·2%; berechnet 72·0%.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden und entspricht wohl dem Schema:

$$C_2H_3N_3O + 2CaO = CaCN_2 + CaCO_3 + NH_3.$$

c) Verhalten beim Erhitzen.

Amidodicyansäure gibt zuerst weisses Sublimat,[1] dann schmilzt sie und liefert einen aus gelben Nädelchen bestehenden Beschlag; als Rückstand bleibt ein hellbrauner mellonartiger Körper.[2]

11. Cyamidokohlensäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Cyamidokohlensaure Alkalien verwandeln sich beim Glühen in Cyanate.[3]

---

1 Melamin?

2 Hallwachs, Annalen der Chemie, 153, 308.

3 G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 422.

β) Auf den Äthylester wirkt alkoholische Kalilauge nach Bässler's[1] Untersuchungen nur unter Bildung von Kaliumcyamidokohlensäureäther ein. Beim Erhitzen von cyamidokohlensaurem Natrium mit Kalihydrat und Alkohol habe ich Folgendes beobachtet:

1. Bei zwölfstündiger Einwirkung von 0·5 *g* Natriumsalz und absolut alkoholischer Lauge bei 99—100° wurde kein oder nur sehr wenig Cyanat gebildet, denn der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und gab an verdünntes Ammon nichts durch schwache Salpetersäure Fällbares ab; es hatte daher vermuthlich keine Einwirkung stattgefunden.

2. Nach 45-stündigem Erhitzen derselben Menge des obigen Salzes auf 100—101° bei Anwendung von 3 *g* Kaliumhydroxyd und 10 cm^3 95-procentigem Alkohol gab der Rohrinhalt keine Cyanamidreaction mehr, aber die wie sonst dargestellte Silberfällung war ganz gewiss kein reines Cyanat, denn sie löste sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur zum kleinen Theile unter Brausen, und in der Lösung erzeugte Ammoniak wieder einen Niederschlag; Natronlauge entwickelte beim Zusammenbringen mit jener Lösung eine Spur Ammoniak. Etwas Cyansäure mag also wohl entstanden sein.

b) Zum Glühen mit Calciumoxyd.

Cyamidokohlensaures Calcium gibt beim Erhitzen Carbonat und Cyamid.[2]

12. Cyanursäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von cyanursaurem Kalium mit Ätzkali hat Liebig[3] Cyanat erhalten. In Folge dessen habe ich bei Körpern, von denen bekannt ist, dass sie beim Kochen mit Laugen Cyanursäure geben, die Bildung von cyansaurem Salz bei höherer Temperatur als selbstverständlich angenommen.

β) Alkoholische Lauge wirkt bei 100° auf Cyanursäure nicht ein.

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 16, 155.

[2] G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 427.

[3] Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 5, 147.

b) Glühen mit Calciumoxyd

erzeugt natürlich Cyamid, was zum Überflusse auf qualitativem Wege nachgewiesen wurde. Durch Glühen von cyanursaurem Barynm hat Drechsel[1] Cyanamidbaryum erhalten.

c) Beim Erhitzen

entsteht bekanntlich Cyansäure.

13. Cyanilsäure

verwandelt sich so leicht in Cyanursäure,[2] dass ein gleiches Verhalten beim Glühen mit Kalk und Schmelzen mit Kali ohne Anstellung von Versuchen angenommen werden konnte.

14. Cyamelid

gibt beim Auflösen in Kalilauge cyansaures und cyanursaures Salz,[3] beim Erhitzen entsteht Cyansäure, es gilt daher das bei der Cyanilsäure Gesagte.

15. Melanurensäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Beim Kochen mit Alkalien entsteht ein cyanursaures Salz unter Entbindung von Ammoniak.[4]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden. Direct entsteht bekanntlich Cyanamid aus Melanurensäure durch Erhitzen und Überleiten von Kohlenräure und Wasserdampf.[5]

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melanurensäure zerfällt, ohne eine Spur Wasser abzugeben in Ammoniak, Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.[6]

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 16, 207.
[2] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 153.
[3] Derselbe l. c. 5, 154.
[4] Wöhler und Liebig, daselbst, 5, 161.
[5] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 293.
[6] Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 161.

16. Ammelin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd

gibt cyansures Kalium.[1]

b) Glühen mit Kalk

erzeugt Cyamid, was qualitativ nachgewiesen worden ist.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Wie Melanurensäure.[2]

17. Melamin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Melamin gibt beim Schmelzen mit Kali Cyanat.[3]

β) Alkoholische Lauge spaltet bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° Ammoniak ab, bildet aber jedenfalls nur Cyanursäure, nicht Cyansäure.

b) Glühen mit Calciumoxyd

erzeugt Cyamid.[4]

c) Verhalten beim Erhitzen.

Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirend,[5] entwickelt es bei rascherem Erhitzen Ammoniak und hinterlässt Mellon.[6]

18. Carbonyldiharnstoff

gibt beim Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien Cyanursäure, beim Erhitzen Ammoniak und Cyanursäure, beziehungsweise Cyansäure.[7] In Folge dessen war die Prüfung auf die „Cyanamidreaction“ unnöthig.

---

[1] Liebig, Annalen der Chemie, 10, 29.
[2] Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 164.
[3] Liebig, daselbst, 5, 170.
[4] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.
[5] Drechsel, daselbst, (2), 13, 332.
[6] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 169.
[7] E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 41, 42.

19. Biuretdicyanamid

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biuretdicyanamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt bei 100—103° nach mehrstündigem Erhitzen ein, doch entsteht dabei keine Cyansäure, sondern vermuthlich Cyanursäure. Der Versuch wurde hauptsächlich desshalb unternommen, weil das Gelingen desselben eine Bestätigung der Richtigkeit von Rasiński's Constitutionsformel

$$NH_2.CNH.NH.CO.NH.CO.NH.CNH.NH_2$$

gewähren würde. Wenn nämlich diese Verbindung aus einem Molekül Biuret und zwei Molekülen Guanidin durch Austritt von zwei Molekülen Ammoniak entstanden gedacht werden kann, so war es möglich, dass bei der Spaltung mit alkoholischer Lauge die Einwirkungsproducte von diesem Reagens auf Biuret und Guanidin, d. i. Ammoniak und Kaliumcyanat gebildet würden.

Versuch.

Das wie gewöhnlich dargestellte Silbersalz war in Salpetersäure ohne Brausen löslich und durch Ammoniak wieder fällbar; von diesem wurde es nur schwer aufgenommen, war also kein cyansaures Silber. Mit Salzsäure zerlegt, vom Chlorsilber filtrirt und eingedampft, wurden cyanursäureartige Krystalle erhalten, mit denen zwar Hofmann's Reaction, nicht aber die Darstellung des Kupferammonsalzes gelang.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyanamidbildung ist qualitativ (Methode V) nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Wie Ammelin.

20. Carbonyldibiuret.

Es gilt das beim Carbonyldiharnstoff Angegebene, weil die Substanz beim Erhitzen für sich oder mit Lauge das gleiche Verhalten zeigt.[1]

21. Melam.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melam gibt beim Schmelzen mit Kali das cyansaure Salz.[2]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Rohes Melam gibt, wie bekannt, beim Glühen mit Kalk Cyamid.[3]

Ich habe den Versuch mit reinem Melam wiederholt und nach Methode V selbstverständlich Cyanamid nachweisen können.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melam gibt Ammoniak und Mellon.[4]

22. Melem.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melem gibt beim Eintragen in geschmolzenes Kali Cyanat, wie von vorneherein anzunehmen war, nachdem beim Kochen mit concentrirter Lauge Ammelid gebildet wird,[5] welches (siehe unten) leicht in Cyansäure übergeführt werden kann.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Obschon kein Zweifel darüber sein konnte, dass Melem die Cyanamidreaction gibt, sind doch einige Versuche ausgeführt

---

[1] E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 50.

[2] Liebig, Annalen der Chemie, 10, 16.

[3] G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 425; Drechsel, daselbst, (2), 21, 79.

[4] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 172.

[5] Klason, Journal für prakt. Chemie (2), 33, 287.

worden, welche über die mögliche Ausbeute Rechenschaft geben mussten. Einer möge hier Platz finden.

Versuch.

0·5 *g* Melem wurden mit 2 *g* Kalk geglüht; 100 cm^3 der auf 200 cm^3 gebrachten Lösung gaben Silbercyamid, das 53·8 cm^3 Rhodanlösung = 142·1 *mg* Cyanamid entsprach; es wurden also 74% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Reactionsgleichung:

$$C_6H_6N_{10}+6CaO = 4CaCN_2+2CaCO_3+2NH_3.$$

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melem gibt Ammoniak und ein weisses Sublimat, als Rückstand bleibt eine mellonartige Masse.

23. Ammelid, 24. Mellon, 25. Cyamelursäure und 26. Mellonwasserstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

1. Ammelid gibt beim Kochen mit Alkalien (oder Säuren) Cyanursäure.[1]

2. und. 3. Mellon gibt beim Kochen mit Kalilauge erst cyamelursaures Kali, dieses beim Schmelzen Cyanat.[2]

4. Mellonwasserstoff gibt Cyamelursäure und Ammelid.[3]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

1. Beim Ammelid wurde die Cyamidbildung qualitativ nachgewiesen.

2. Mit Mellon wurde folgender Versuch gemacht:

0·5 *g* glühte man mit 2 *g* Kalk; für ein Drittel der wässerigen Lösung waren zur Fällung des Silbers 50·9 cm^3 Rhodan-

---

[1] Liebig, Annalen der Chemie, 95, 264.

[2] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 99; Suppl. 570.

[3] Henneberg, Gmelin's Handbuch, Suppl. 568.

lösung erforderlich, welche 134·5 *mg* Cyanamid entsprechen, d. i. 96% der nach der Gleichung

$$C_6H_3N_9 + 6\,CaO = 4\,CaCN_2 + 2\,CaCO_3 + NH_3$$

berechneten Menge.

3. Cyamelursäure.

Versuch.

0·5 *g* cyamelursauren Kaliums wurden mit 2 *g* Kalk geglüht; die Hälfte der Lösung gab Silbercyamid, das 4·85 cm^3 Salzsäure entsprach. Daraus berechnet sich die Menge des Cyanamids zu 21% vom Gewichte der Cyamelursäure.

4. Mit Mellonkalium wurde die Reaction bloss qualitativ ausgeführt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

1. Ammelid liefert Mellon.[1]

2. Cyamelursäure erzeugt Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.[2]

Rückblick.

Durch die vorstehende Arbeit ist der experimentelle Nachweis für folgende Thatsachen erbracht worden, die, wie man leicht erkennt, in nahem Zusammenhange untereinander stehen:

1. Alle Amide der Kohlensäure bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd **Cyanat**; in einigen Fällen erfolgt diese Umwandlung schon durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge von 100°, so bei Carbaminsäure, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Biuret, Dicyandiamidin, Biguanid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure.

2. Alle Amide der Kohlensäure liefern dementsprechend beim Glühen mit Ätzkalk **Cyamid**. Auch viele Abkömmlinge von ihnen, wie Phenylharnstoff, Äthylbiguanid, Parabansäure, Harnsäure u. s. w., zeigen ein ähnliches Verhalten.

---

[1] Bineau, Gmelin's Handbuch, 5, 96.

[2] Henneberg, Annalen der Chemie, 73, 243.

Diese Reaction kann bei der qualitativen Prüfung organischer Körper Anwendung finden.

3. Die Amide der Kohlensäure verkohlen beim Erhitzen **nicht**, sondern geben als Hauptproducte neben Kohlendioxyd und Ammoniak nur Cyansäure und Mellon.

Die Entstehung von Cyanat und Cyamid beim Erhitzen der Kohlensäureamide mit Kali, beziehungsweise Kalk, erklärt das Stickstoffdeficit bei den Analysen des Guanidins und Biguanids nach der Methode von Will-Varrentrapp; darüber soll nächstens ausführlicher berichtet werden.

Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.

In einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit [1] haben wir die Ergebnisse von Versuchen mitgetheilt, welche den Zweck verfolgten, zu einer bequemen Methode der Darstellung des Indols zu führen.

Schon damals hatten wir einige Abkömmlinge des Glycocolls auf ihre Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft und gefunden, dass sich durch Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglycocoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus seinem Anilid, so wie aus *o*-Tolylglycocoll etwas reichlichere Mengen eines Körpers gewinnen lassen, der die Reactionen des Indols zeigt.

In dem letzten Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft [2] weist nun E. Erlenmeyer jun. auf Beziehungen hin, welche sich theoretisch zwischen den von ihm benannten α-Lactimiden (wie z. B. Glycinanhydrid) und Körpern der Indigogruppe aufstellen lassen. Ähnliche Erwägungen waren für uns vor einiger Zeit die Veranlassung, jene älteren Versuche wieder aufzunehmen. Im Folgenden soll nun Weiteres über die Bildung von Indol aus Phenylglycocoll berichtet werden.

In der Erwartung, es werde leichter zur Bildung des Pyrrolringes kommen, wenn an die Stelle der Carboxylgruppe im Phenylglycocoll eine Aldehydgruppe gesetzt werden kann,

---

[1] Monatshefte f. Chemie VII. 230.

[2] XXII. S. 794.

trachteten wir eine Kalkverbindung des Phenylglycocolls darzustellen, in der Absicht, diese mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation zu unterwerfen. Es konnte bei dieser Operation selbst möglicherweise gleich Indol entstehen, nach folgender Gleichung:

$$(C_8H_8NO_2)_2Ca+(CHO_2)_2Ca=2CO_3Ca+2H_2O+2C_8H_7N.$$

In gewissem Sinne würde diese Reaction eine Umkehrung des Vorganges bedeuten, durch den die Bildung des Indols aus Anilin und Monochloraldehyd bei der interessanten Synthese nach Berlinerblau [1] stattfindet.

Phenylglycocollcalcium lässt sich sehr leicht darstellen, wenn man eine heisse wässerige Lösung von Phenylglycocoll mit der berechneten Menge von in Wasser vertheiltem Kalkhydrat versetzt und heiss filtrirt. Je nach der Concentration erhält man im Filtrate eine krystallinische Ausscheidung des Phenylglycincalciums oder eine Lösung, welche beim Eindampfen Krystallkrusten dieser Verbindung liefert. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Weingeist leicht rein erhalten, und stellt fast ungefärbte, breite, fettglänzende Nadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich sind.

Die Verbindung ist eine ziemlich beständige, ihre wässerige Lösung wird durch Kohlensäure nicht zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung jedoch nicht möglich war, da dasselbe über Schwefelsäure nicht entweicht, bei höherer Temperatur aber Zersetzung eintritt.

Ein gleiches Verhalten zeigt, wie wir hier erwähnen wollen, das Kalksalz des von uns dargestellten, bis jetzt noch nicht beschriebenen α-Naphtylglycocolls, worüber wir in einiger Zeit berichten werden.

Die Analysen des Phenylglycocollcalciums von verschiedenen Darstellungen gaben die folgenden Werthe:

I. 0·4632 *g* gaben 0·0696 *g* Caliumoxyd;
II. 0·5041 *g* „ 0·0760 *g* „ ;
III. 0·5105 *g* „ 0·0770 *g* „ ;

[1] Monatshefte f. Chemie VIII. 181.

IV. 0·4768 *g* gaben 0·0723 *g* Calciumoxyd;
V. 0.5071 *g* „ 0·0759 *g* „ ;
VI. 0·3022 *g* „ 0·1466 *g* Wasser, 0·5681 Kohlensäure und 0·0461 *g* Calciumoxyd;
VII. 0·3835 *g* gaben 25·5 *cm*³ bei 10·2° C und 743 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $(C_8H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$
C	51·06 Procent
H	5·32
N	7·45
Ca	10·64
O	25·53

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	—	—	—	—	—	51·26	—
H	—	—	—	—	—	5·39	—
N	—	—	—	—	—	—	7·77
Ca	10·73	10·77	10·77	10·82	10·69	10·89	—

Die Bildung von Calciumverbindungen des Phenylglycocolls und α-Naphtylglycocolls ist insofern von einigem Interesse, als nach den Versuchen von Curtius[1] die Amidoessigsäure selbst mit starken Basen keine Verbindungen gibt. Der in der Bildung von Kalksalzen sich zeigende mehr saure Charakter der genannten aromatischen Glycocolle ist jedenfalls durch die negative Natur der Phenyl- respective Naphtylgruppe bedingt.

Zur Gewinnung des Indols wurde das Phenylglycincalcium mit etwas mehr als der berechneten Menge von Calciumformiat innig gemengt und das Gemenge entweder in mehreren kleinen Glasretorten, oder wo es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelte, aus einer eisernen Retorte trocken destillirt. Neben etwas Wasser sammelte sich in der Vorlage ein braunes Öl an, dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit

---

[1] Journ. f. pract. Chem. N. F. 26. S. 152.

verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt, um das reichlich vorhandene Anilin zu entfernen, hierauf wurde der Äther abdestillirt und aus dem Rückstand das Roh-Indol mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem milchigen Destillat durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren des letzteren gewonnen, wurde das Roh-Indol durch Auflösen in Benzol, Versetzen mit berechneten Mengen von Benzol-Pikrinsäurelösung und darauffolgendes Fällen mit Petroleumäther in nahezu reines Indolpikrat übergeführt.

Wir wollen gleich hier erwähnen, dass aus dem genannten Roh-Indol immer nur die Hälfte als Indolpikrat gewonnen werden konnte, dass also neben dem Indol sich noch eine zweite indifferente Substanz gebildet hatte, welche unter den gegebenen Bedingungen kein in Petroleumäther unlösliches Pikrat liefert. Aus diesem Grunde konnte die Reinigung des rohen Indols durch Überführung in das Pikrat nicht umgangen werden. Wir sind gegenwärtig mit der Untersuchung jener Substanz beschäftigt.

Ein Versuch, bei dem 500 *g* rohes Phenylglycincalcium (dasselbe enthielt noch etwas Chlorcalcium) mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumformiat (200 *g*) destillirt wurden, lieferte 49 *g* Indolpikrat, entsprechend 16·5 *g* Indol, eine Ausbeute, welche 5·32 Procent der theoretischen Menge entspricht.

Unterwirft man Phenylglycincalcium für sich allein der trockenen Destillation, so bildet sich ebenfalls Indol, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Ein grösserer als der oben angegebene Zusatz von Calciumformiat erhöht nicht nur nicht die Ausbeute, sondern erschwert nur den Vorgang der Destillation.

In bekannter Weise wurde aus dem Pikrat durch Destillation mit Ammoniak das Indol sofort in Form von Blättern gewonnen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 52° C., sowie alle Reactionen des Indols zeigten und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

I. 0·2202 *g* gaben 0·1263 *g* Wasser und 0·6607 *g* Kohlensäure;

II. 0·298 *g* gaben 30·7 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 743·2 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für C_8H_7N	Gefunden I	Gefunden II
C	82·05 Procent	81·83	—
H	5·98	6·37	—
N	11·96	—	11·86

In Anbetracht der Leichtigkeit der Gewinnung von Phenylglycocollcalciums als Ausgangsmaterial, sowie der einfachen Operationen, welche nach dem geschilderten Vorgang zum Ziele führen, dürfte diese Methode jedenfalls eine der billigsten und bequemsten genannt werden können, durch die man gegenwärtig das Indol herzustellen vermag.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1889.

Das Comité für Errichtung des Grillparzer-Denkmales in Wien ladet die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zu der am 23. d. M. stattfindenden feierlichen Enthüllung dieses Denkmales ein.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die Wärmeausdehnung der Gase."

Herr Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Erratische Gesteine des galizischen Diluviums."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Otto Stapf, Privatdocenten der k. k. Universität in Wien, mit der Aufschrift vor: „Kritische Bemerkungen zur Flora des Orientes."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Allgemeine Sätze über die elektrostatische Induction."

Herr Dr. Rudolf Benedikt, Privatdocent und Adjunct an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie dieser Hochschule:

1. „Zur qualitativen Bestimmung von Methoxyl," von R. Benedikt und A. Grüssner.
2. „Über die Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches," von R. Benedikt und K. Hazura.

Studien über die schleimige Gährung

von

Dr. phil. **Ernst Kramer.**

I.

Gewisse zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie: Runkelrüben-, Möhren-, und Zwiebelsaft, mit Zucker versetztes Reis-, Gerste- und Amylumwasser, mehr weniger verdünnte, stickstoffhaltige Substanzen und die nothwendigen Mineralstoffe enthaltende Lösungen von Saccharose, Dextrose und Invertzucker, ferner junger alkoholarmer Weisswein, sowie auch Bier und Milch u. s. w. erleiden unter gewissen Umständen in Folge der Einwirkung bestimmter Mikro-Organismen eigenthümliche Veränderungen, die sich schon äusserlich durch ein Schleimigwerden der Flüssigkeiten kundgeben. Daher hat man diese seit langer Zeit bekannten an und für sich doch verschiedenen Vorgänge unter der Bezeichnung „schleimige Gährung“ zusammengefasst. Eine präcise Definition der schleimigen Gährung ist vorderhand noch nicht aufgestellt worden, sondern man findet selbst in den neuesten und hervorragendsten Werken über Chemie — ich erlaube mir hier nur das ausführliche Werk von Ladenburg[1] zu erwähnen — diesen Gegenstand ziemlich kurz und ausweichend behandelt. Zumeist begnügt man sich mit der Andeutung, dass häufig mit der Bildung von Milchsäure und Buttersäure Verdickung und Schleimigwerden der Flüssigkeiten Hand in Hand gehen und dass hiebei in den meisten Fällen zwei Processe zu unterscheiden sind, und zwar die Bildung der genannten Organismen und die

---

[1] „Handwörterbuch der Chemie“ von Prof. Dr. Ladenburg, Breslau 1887, IV. Bd., S. 292.

Zersetzung des Kohlenhydrates unter Bildung von Mannit, Gummisubstanzen, Milchsäure u. s. w.

Mit der Untersuchung der schleimigen Gährung, welche bekanntlich seit langer Zeit die Aufmerksamkeit hervorragender Forscher an sich gezogen hat, beschäftigten sich zu allererst Braconnot[1] und François[2], späterhin Desfosse[3], Pelouze und Jules Gay-Lussac[4], sodann Kircher[5], Boutron-Charlard[6], Tilley und Maclogan[7] und zuletzt auch Pasteur[8].

Alle diese Untersuchungen, mit Ausnahme der Pasteur'schen, welche bereits vor dem Jahre 1841 ausgeführt worden sind, haben kaum einen besonderen wissenschaftlichen Werth, und es würde zu weit führen, wenn man dieselben eingehender besprechen wollte. Nur so viel sei erwähnt, dass vor der Veröffentlichung der diesbezüglichen Pasteur'schen Untersuchungen, insbesondere über das Zähewerden des Weines, sehr verschiedene Theorien aufgestellt worden sind. So wurde man durch die Ähnlichkeit des stark zähen Weines mit Eiweiss veranlasst, die Ursache des Zähewerdens einem zu grossen Gehalt des Weines an Eiweiss zuzuschreiben. Da beim Schütteln von zähem Wein in einer zugehaltenen Flasche in den meisten Fällen ziemlich starker Druck im Innern der Flasche und eine bedeutende Gasentwicklung beim Öffnen der letzteren beobachtet wird, nahm man auch an, dass eine Art Verbindung von Eiweiss mit Kohlensäure das Zähewerden bedinge. Diese Theorie sei jedoch nur aus historischem Interesse in Kürze erwähnt.

Nach Untersuchungen von Pasteur über die schleimige Gährung wird dieselbe durch eine besondere Hefe, welche auf Traubenzucker oder vorher modificirten Rohrzucker einwirkt und dieselben in eine Art Gummi oder Dextrin, Mannit und

---

[1] Ann. de chimie et de phys., 1813, LXXXVI, 97.
[2] Ibidem, 1829, XLVI, 212.
[3] Journal de Pharmacie, XV, 604.
[4] Ann. de chimie et de phys., 1833. LII, 410.
[5] Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXI, 337.
[6] Comptes rendus, 1841, XII, 708.
[7] Philos. Magaz., 1846, XXVIII, 12.
[8] Bulletin de la Société chimique, 1861, 30.

Kohlensäure spaltet, hervorgerufen. Die alleinigen constanten Producte dieses Processes wären Gummi, Mannit und Kohlensäure. Während die nicht selten gleichzeitig auftretende Milchsäure, Buttersäure und das Wasserstoffgas als Producte anderer Gährungen, die durch andere Hefearten hervorgerufen werden, aufzufassen sind.

Ein besonderes Ferment, welches in zuckerhaltigen Lösungen, denen es zugesetzt wird, die schleimige Gährung hervorruft, hat zuerst Péligot[1] erwähnt, worauf späterhin Pasteur die Beobachtung machte, dass dieses Ferment aus kleinen Kügelchen von 0·0012 bis 0·0014 *mm* Durchmesser, die rosenkranzartig aneinander gereiht sind, besteht. Werden nun diese Kügelchen in eine zuckerhaltige Flüssigkeit, welche nebstdem stickstoffhaltige und mineralische Substanzen enthält, gebracht, dann tritt immer schleimige Gährung ein. Nach Pasteur erhält man somit aus 100 Theilen Zucker ungefähr 51·09 Gewichtstheile Mannit und 45·50 Theile Gummi und nebstdem soll sich auch Kohlensäure entwickeln. Hiefür stellt nun Pasteur folgende Formel auf:

$$25(C_{12}H_{22}O_{11}) + 25(H_2O) = 12\,\underbrace{(C_{12}H_{20}O_{10})}_{\text{Gummi}} +$$

$$24\,\overbrace{(C_6\,H_{14}\,O_6)}^{\text{Mannit}} + 12(CO_2) + 12\,(H_2O).$$

Aus 100 Gewichtstheilen Zucker sollen sich demnach nebst den oben angeführten Mengen von Gummi und Mannit 6·18 Gewichtstheile Kohlensäure bilden. Diese Gleichung schien jedoch Pasteur nicht für ganz richtig gehalten zu haben, da er bemerkt, dass bei einzelnen schleimigen Gährungen Gummi in grösseren Mengen entsteht als Mannit und soll in diesen Fällen grössere und auch anders gestaltete Kügelchen in den Flüssigkeiten gefunden haben. Daher hält er die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass bei diesen letztgenannten Gährungsformen der Zucker nur in Gummi umgesetzt wird, ohne dass gleichzeitig Mannit entstehen würde.

---

[1] Dumas, Traité de chimie, 1843, VI, 335.

Monoyer[1] hingegen ist der Ansicht, dass die Bildung von Mannit und Gummi durch zwei ganz von einander unabhängige und neben einander verlaufende Processe vor sich geht. Dafür stellt er folgende Formel auf:

$$13\,(C_{12}H_{24}O_{12}) + 12\,(H_2O) = 24\,\underbrace{(C_6H_{14}O_6)}_{\text{Mannit}} + 12(CO_2)$$

und

$$12\,(C_{12}H_{24}O_{12}) = 12\,\underbrace{(C_{12}\,H_{20}\,O_{10})}_{\text{Gummi}} + 24\,(H_2O).$$

Die Richtigkeit dieser Annahme würde sich dadurch erweisen lassen, wenn es gelingen würde, beide Fermente von einander zu trennen und jedes für sich wirken zu lassen, was bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Nach Béchamp[2] soll sich constant eine Gummiart bilden, die er mit dem Namen „Viscose“ belegt hat; dabei soll auch Mannit und CO_2 auftreten. Die Viscose ist in kaltem Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt; sie zeigt eine Zusammensetzung wie Stärke und ein Drehungsvermögen ähnlich demjenigen der löslichen Stärke, die Fehling'sche Lösung wird von derselben nicht reducirt. Als Ursache des Schleimigwerdens führt Béchamp jenen 0·2 μ grossen und sich vorzugsweise in Ketten lagernden *Micrococcus* an, den vorher Pasteur beobachtet und beschrieben hat. Béchamp nennt ihn „*Micrococcus viscosus*“. Über Morphologie und Culturmerkmale dieses Micrococcus ist Näheres nichts bekannt.

Schmidt-Mülheim[3] vermuthet, dass bei der schleimigen Gährung des Weines eigentlich zwei Gährungen neben einander verlaufen, die eine, welche Mannit und CO_2 producirt, und eine zweite, durch welche die schleimige Substanz entsteht. Seine Ansicht stimmt somit mit der oben angeführten Monoyer'schen überein. Die Bildung der schleimigen Substanz allein, ohne gleichzeitige Production von CO_2 und Mannit, beobachtete Schmidt-Mülheim bei der sogenannten fadenziehenden

[1] Thèse pour le doctorat en Médécine, Strasbourg 1862.

[2] Compt. rend., Band 93.

[3] Pflüger's Archiv für die ges. Physiologie. 1882. Bd. 27, S. 490.

Milch unter dem Einflusse des oben angeführten *Micrococcus viscosus*. Diese Gährung wirkt nachweislich auf den Milchzucker, eventuell auch auf Rohrzucker, Traubenzucker und Mannit. Die bei der Gährung gebildete schleimige Substanz wird durch Alkohol gefällt und liefert einen klebrigen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, jedoch stark in Kalilauge quillt, durch Jodjodkalium braun gefärbt wird und die Fehling'sche Lösung reducirt. Alle diese Gährungsformen verlaufen am besten bei einer Temperatur von 30 bis 40° C.

Ausser den hier angeführten Formen der schleimigen Gährung wäre weiters das Schleimigwerden des Zuckerrübensaftes und der Melasse, wie solche oft in Zuckerfabriken auftritt und für dieselben sehr verderblich werden kann, zu erwähnen. Als Ursache dieses Schleimigwerdens ist von Cienkowski[1] und van Tieghem[2] ein Pilz erkannt worden, welcher „*Leuconostoc mesenterioïdes*“ [3] benannt wurde. Derselbe bildet Kokkenketten, die mit einer dicken zähen Gallerthülle umgeben sind, wobei durch Vereinigung zahlreicher Ketten schliesslich grosse compacte Gallertmassen entstehen. Dieser Pilz entwickelt sich an der Oberfläche von Mohrrüben- und Zuckerrübenscheiben in Form von dicken und massigen Gallertkuchen von nahezu knorpeliger Consistenz. Weiters gedeiht er in Rohrzucker- und Traubenzuckerlösungen, denen Phosphate und Nitrate zugesetzt sind. Der Rohrzucker wird dabei zunächst in Glykose umgesetzt. Wenn die Nährlösungen der Erschöpfung nahe sind, stirbt die Mehrzahl der Pilzzellen ab, einige aber, die etwas grösser, stärker lichtbrechend und derbwandiger erscheinen, bleiben als Arthrosporen bestehen und wachsen in frischer Nährlösung wieder zu neuen Kokkenketten heran.

Die Substanz der dicken zähen Gallerthülle ist von Scheibler[4] als „Dextran“ benannt und der ganze Vorgang als „Dextrangährung“ bezeichnet worden. Über das Wachsthum des *Leuconostoc mesenterioïdes* auf den übrigen festen Nährböden

---

[1] Die Gallertbildungen des Zuckerrübensaftes. Charkow 1878.

[2] *Leuconostoc mesenterioïdes*, Ann. d. sc. nat. 6. ser. Bd. 7.

[3] Sur la gomme de sucrerie. Ibidem.

[4] Chem. Central-Blatt 1875. S. 164.

(Gelatine und Agar-Agar) ist noch nichts Näheres bekannt. Diese Gallerte zeigt sich nach Scheibler hauptsächlich nur bei Verarbeitung unreifer Rüben und tritt in diesem Falle besonders stark zu Anfang der Campagne auf, nimmt im Verlaufe derselben ab, so dass sie nahezu verschwindet, tritt aber mitunter gegen das Ende der Campagne oder bei Beginn des Frühjahrs wieder mit erneuter Stärke auf. Zur Darstellung des Dextrans hat Scheibler die Gallerte längere Zeit mit Kalkmilch gekocht, wobei sich dieselbe grösstentheils gelöst hat. Nachdem aus dem Filtrat der überschüssige Kalk durch Kohlensäure ausgefällt und der kohlensauere Kalk abfiltrirt worden ist, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, mit Salzsäure gesättiget und das Gummi (Dextran) in Form eines schleimigen, fadenziehenden Gerinnsels durch Alkohol gefällt und sodann durch wiederholtes Auflösen und fractionirtes Fällen gereinigt.

Das reine Dextran ist ein weisser, amorpher, leicht in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löslicher Körper. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung als eine elastische und fadenziehende Masse gefällt. Die wässerige Lösung besitzt einen faden Geschmack und ist gegen Lakmus indifferent.

Durch das Verhalten gegen Lakmus, durch die Umbildung desselben durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker, durch die Natur der Oxydationsproducte und endlich durch das optische Verhalten unterscheidet sich nach Scheibler das Dextran auf das Bestimmteste von der ebenfalls in den Rüben vorkommenden Arabinsäure.

Das gleiche Gummi kann auch nach Scheibler[1] unter dem Einflusse einer besonderen Gährung aus dem Rübensafte auf Kosten des Zuckers gebildet werden. Überlässt man Rübensaft sich selbst, so wird er nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend, bei weiterem Stehen verflüchtigt er sich wieder, und es tritt eine mehr oder minder rasch verlaufende Gährung ein, welche man als die schleimige, Milchsäure- oder Mannitgährung bezeichnet, und bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt. Hat die Gährung ihr Ende erreicht, so findet man darin das durch Alkohol fällbare Gummi.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges. 6. Bd. S. 621.

Dieses Gährungsgummi oder Dextran soll nach A. Bruening[1] auch identisch mit jenem Gummi sein, welches bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure, Mannit und anderen Substanzen entstehen soll.

Ausser dem hier angeführten *Leuconostoc mesenterioïdes* kennen wir noch einen weiteren Mikro-Organismus, welcher in der Lage ist, im Zuckerrübensafte eine schleimige Gährung hervorzurufen und diess ist der *Ascococcus Billrothii.*[2] Derselbe wurde zuerst von Billroth auf faulem Fleischwasser und dann von Cohn auf gewöhnlicher Nährlösung beobachtet. Derselbe entwickelt auf Rübenscheiben eine weissgrünliche Schleimmasse und im Zuckerrübensafte eine schleimige Gährung. Derselbe bildet kugelige kleine Zellen (Mikrokokken) zu eigenthümlichen Colonien vereinigt. Auf der Oberfläche der Nährlösungen erscheint er als rahmartige Haut, in welcher sich zahlreiche Körperchen von kugeligem oder ovalem Umriss schon makroskopisch unterscheiden lassen. Jedes solche Körperchen zeigt sich unter dem Mikroskop aus einer 10 bis 15 μ dicken, gallertartig-knorpligen, äusserst resistenten Hülle bestehend, in welcher ein oder mehrere kugelige Einschlüsse von 20 bis 70 und mehr μ Durchmesser, die aus dicht aneinander gelagerten Kugelbacterien zusammengesetzt sind, eingelagert sind. Über die Producte der durch den *Ascococcus Billrothii* Cohn im Zuckerrübensafte hervorgerufenen schleimigen Gährung ist noch nichts Näheres bekannt.

Schliesslich sei noch ein Mikro-Organismus erwähnt, nämlich *Bacillus Polymyxa (Clostridium polymyxa)* Prazmowski[3], welche auch eine Art schleimiger Gährung hervorrufen soll. Vornehmlich soll derselbe auf gekochten Zuckerrübenscheiben Gallertmassen von grosser Ausdehnung und knorpliger Consistenz, ähnlich wie *Leuconostoc mesenterioïdes* Prazm. und *Ascococcus Billrothii* Cohn, bilden. Auf der Oberfläche von Nährlösungen erzeugt er eine Kahmhaut. In Grösse, Gestalt und Entwicklung ist derselbe

---

[1] Annalen d. Chemie und Pharmacie. 104. Bd. S. 191.

[2] Citirt nach Dr. C. Flüge „Die Mikro-Organismen". Leipzig 1886, S. 184.

[3] Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte und Fermentwirkung einiger Bacterien. Leipzig 1880.

dem *Bacillus butyricus*, in dessen Begleitung er nicht selten vorkommt, ganz ähnlich. Bei Sauerstoffmangel veranlasst derselbe bei Aufgüssen von Kartoffeln, Lupinensamen u. s. w. eine intensive Gährung, deren Qualität noch nicht bekannt ist.

Aus dem Angeführten dürfte ersichtlich sein, dass die Vorgänge der schleimigen Gährung im weiteren Sinne des Wortes verschiedenartiger Natur sind und dass diess, was uns über dieselben bekannt sind, ausserordentlich grosse Lücken aufweist. Abgesehen von *Leuconostoc mesenterioïdes*, *Ascococcus Billrothii* und *Clostridium Polymyxa*, welche Schleimmassen gallertartig-knorpliger Structur erzeugen können, führt man alle anderen Vorgänge der schleimigen Gährung, wie jene des Weines, der Bierwürze, der Milch, des Möhren-, Rüben- und Zwiebelsaftes, der verschiedenartigen Zuckerlösungen u. s. w. auf die Wirkung des *Micrococcus viscosus* zurück. Wenn man bedenkt, wie verschiedenartiger chemischer Natur die hier angeführten Flüssigkeiten sind, dass der Wein die Dextrose, die Bierwürze die Maltose, die Milch die Lactose, der Rübensaft die Saccharose und andere Fruchtsäfte die Lävulose als jenes Kohlehydrat, das in eine schleimige Gährung übergehen kann, enthalten und dass weiters nach Schmidt-Mülheim[1] selbst Mannit in die schleimige Gährung übergehen kann, wenn man fernerhin den Umstand berücksichtigt, dass einige der genannten Lösungen stark sauer, andere neutral oder auch amphother wie die Milch reagiren, so drängt sich unwillkürlich der Zweifel auf, dass das Schleimigwerden derselben kaum durch einen und denselben Mikro-Organismus hervorgerufen werden kann; sondern dass hiebei verschiedene specifische Organismen thätig sein müssen. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dass es sehr unwahrscheinlich erscheint, dass ein und derselbe Mikro-Organismus das eine Mal, wie z. B. beim Schleimigwerden des Weines, Gummi, Mannit und CO_2, dass andere Mal, wie z. B. bei der schleimigen Milch, nur Gummi, ohne gleichzeitiges Auftreten von Mannit und CO_2 erzeugen könnte. Übrigens sprach seinerzeit schon Pasteur[2] die Vermuthung aus, dass hiebei zwei verschiedene Mikro-Organismen

[1] Pflüger's Archiv. 1882. 27. Bd. S. 490.
[2] Etudes sur le vin etc. Paris 1866.

wirksam sein könnten. Auch Josef Bersch[1] will im zähegewordenen Wein nebst einer Unzahl äusserst kleiner kugelförmiger Zellen stets auch andere beobachtet haben, welche ebenfalls eine vollständige Kugelform besitzen, aber von drei bis vier Mal grösserem Durchmesser sind als jene.

Wenn wir noch die bereits erwähnte Ansicht einiger Forscher, dass bei der schleimigen Gährung zuweilen neben Gummi, Mannit und CO_2 auch Milchsäure, Buttersäure und Wasserstoff auftreten kann, zu dem bereits Gesagten anführen, so dürfte wohl daraus ersichtlich sein, dass die Ansichten über die Vorgänge der schleimigen Gährung derart divergiren, wie kaum über eine zweite Frage aus dem Gebiete der Gährungschemie, und somit die Klarstellung dieser thatsächlich noch in ein Dunkel gehüllten Vorgänge als eine Nothwendigkeit herantritt.

II.

Auf Grund der obigen Ausführungen erschien mir die Frage über die schleimige Gährung nicht nur vom rein wissenschaftlichen, sondern auch vom praktischen, d. h. landwirtschaftlich-technischen Standpunkte derart interessant, dass ich es unternahm, über dieselbe eine Reihe von Untersuchungen anzustellen.

Hiebei sei bemerkt, dass die vorliegende Arbeit nicht etwa als abgeschlossen zu betrachten, sondern nur als eine vorläufige, vielleicht etwas ausführliche Mittheilung über eine Reihe von Versuchen, die noch fortgesetzt werden, anzusehen ist.

Ich werde mir daher erlauben, in diesem Abschnitte die verschiedenen, über die schleimige Gährung bisher von mir ausgeführten Untersuchungen anzuführen, im folgenden, d. h. im dritten Abschnitte aber die dabei erzielten Resultate in Kürze zusammenzufassen.

Selbstverständlich kann diese Frage nur vom bacteriologischen und chemischen Standpunkte gelöst werden, daher löst sich diese Arbeit von selbst in zwei Theile auf, nämlich in den bacteriologischen und den chemischen Theil.

Dabei erlaube ich mir anzuführen, dass ich den bacteriologischen Theil im botanisch-physiologischen Institute, den

[1] Die Krankheiten des Weines. Wien 1873, S. 53.

chemischen Theil hingegen im chemischen Institute der königlichen Universität in Agram ausgeführt habe. Bei dieser Gelegenheit erachte ich als angenehme Pflicht, dem Vorstande des botanisch-physiologischen Institutes, Prof. Dr. A. Heinz, nicht nur für die bereitwilligste Überlassung aller nöthigen Behelfe, sondern auch für seine Mühe, welcher sich derselbe dadurch unterzog, dass er alle meine mikroskopischen Dauerpräparate (gegen 150 an der Zahl) nochmals überprüfte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Gleichfalls fühle ich mich dem Herrn Prof. Dr. G. Janeček, Vorstande des chemischen Instituts an der Universtät in Agram, für mehrere für mich sehr werthvoll gewesene Andeutungen zum grössten Danke verpflichtet.

Nun wollen wir zu den bacteriologischen Untersuchungen übergehen.

Es sei gleich eingangs bemerkt, dass ich mich bei den vorliegenden Arbeiten eines C. Zeiss'schen Mikroskopes mit dem sogenannten „apochromatischen“ Objective (Apertur 1·30) und dem Abbé'schen Beleuchtungsapparate bedient habe. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden mit Hilfe einer Platin-Öse auf die Deckgläschen gebracht, auf denselben nach Thunlichkeit fein vertheilt und sodann an der Luft getrocknet. Nach dem Austrocknen wurden die Deckgläschen behufs Tödtung der Bacterien in der üblichen Weise dreimal durch eine Spiritusflamme gezogen und sodann mit Gentiana-Violett gefärbt. Nach abermaliger Austrocknung wurden dieselben auf die Objectgläser in Canada-Balsam eingelegt. Auf das Deckglas wurde sodann ein Tropfen Cedernöl gebracht, die Linse des „Apochromaten“ in dasselbe getaucht und sonach die Präparate betrachtet.

Bei den vorliegenden Untersuchungen über die schleimige Gährung ging ich von der Hervorrufung der schleimigen Gährung im Safte der Mohrrübe *(Daucus Carota* L.*)* aus. Der Möhrensaft wurde aus dem Grunde als Ausgangspunkt gewählt, da derselbe schneller, wie kaum eine zweite Flüssigkeit in schleimige Gährung übergeht.

Zu dem Behufe wurden gut gereinigte Möhren fein zerrieben und ausgepresst. Der ausgepresste Saft wurde sodann gut aufgekocht und von dem sich dabei ausgeschiedenen gelben Farb-

stoffe, Eiweissstoffen u. s. w. durch Filtration befreit. Nach durchgeführter Filtration wurde derselbe in kleinere Erlenmeier'sche Kolben gefüllt, mit Watte gut verschlossen und sodann bei einer Zimmertemperatur von 18 bis 23° C. sich selbst überlassen.

Nach 24 Stunden trat bereits die schleimige Gährung ein, nach 48 Stunden war sie in der lebhaftesten Entwicklung begriffen, hat sodann nach circa 36 Stunden den Höhepunkt erreicht und nahm dann verhältnismässig rasch ab. Dabei verdickte sich der vorher ziemlich klare und dünnflüssige Möhrensaft in den ersten 48 bis 36 Stunden syrupartig, späterhin fing er an leichtflüssig zu werden und eine weisse schleimige Substanz, die in lange Fäden ausgezogen werden konnte, am Boden des Gefässes abzusetzen.

Nun wurde der Möhrensaft sowohl zu Beginn der Gährung, als auch gegen Schluss derselben in jedem einzelnen Kolben mikroskopisch auf die vorher beschriebene Art und Weise untersucht. Das Gleiche geschah auch mit dem weissen und zähen Bodensatze. Die Untersuchung ergab das Resultat, dass sich in allen Kölbchen, nämlich im Möhrensafte, in Folge der schleimigen Gährung eine Unzahl gleichartiger Mikro-Organismen entwickelt hat. Gleichfalls bestand der Bodensatz nur aus diesen Mikro-Organismen, die ziemlich dicht aneinander standen und nur von einer durchsichtigen, nicht tingirten Substanz von einander getrennt erschienen. Vorläufig wollen wir von der Beschreibung dieser Organismen, auf welche wir späterhin ausführlich zu sprechen kommen wollen, absehen. Nachdem nun der ursprüngliche, gleich nach der Auskochung untersuchte Saft nicht einmal eine Spur von Mikro-Organismen enthielt, bei Eintritt der Gährung aber dieselben massenhaft sich zu entwickeln begannen, so liegt wohl nichts näher, dass ihre Keime bei dem Umstande, dass die Gährung unter solidem Watteverschlusse vor sich ging, nur während der Filtration, die eine gute Stunde in Anspruch nahm, in die Flüssigkeit gelangen konnten. Wenn auch unter dem Mikroskope der Schleim nur gleichartige Mikro-Organismen zu enthalten schien, so konnte derselbe doch nicht als eine Reincultur dieser Organismen betrachtet werden; da es mit Bestimmtheit angenommen werden muss, dass während der Filtration nebst diesen auch andere Mikro-Organismen in den

Saft gekommen sein mussten. Thatsächlich trat in den meisten Kölbchen, die während des Verlaufes der schleimigen Gährung nicht geöffnet wurden, nach Aufhören dieser Gährung zuerst Milchsäure- und sodann Buttersäurebildung auf, und es konnte in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit der *Bacillus acid. lactici* Hueppe und der *Bacillus butyricus* Hueppe, sowie ein ziemlich starkes Auftreten von *Saccharomyces ellipsoideus* beobachtet werden. Die in manchen Lehrbüchern der Chemie vertretene Ansicht, dass sich bei der schleimigen Gährung nebst Gummi, Mannit und CO_2 auch Milch- und Buttersäure bilden solle, dürfte wohl nur auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Es entstand nun die Hauptaufgabe, jenen Mikro-Organismus, von dem vermuthet wurde, dass er die schleimige Gährung hervorrufen könnte, aus diesem Gemenge zu isoliren, d. h. ihn in Reincultur zu erhalten.

Dies wurde jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden; denn auf festen, durchsichtigen, normalen Nährböden als Agar-Agar und Gelatine konnte derselbe durch wiederholte Versuche nicht zur Entwicklung gebracht werden. Deshalb wurde vorläufig folgender Ausweg angewendet: Es wurden einige kleinere und ganze Stücke von Möhren *(Daucus Carota* L.*)* genommen; dieselben wurden zuerst durch kräftiges wiederholtes Bürsten mit Wasser gereinigt, sodann wurden sie, um eine endgiltige Vernichtung der anhaftenden Keime zu bewirken, auf eine Stunde in eine 1 pro mille-Sublimatlösung gelegt. Nach dieser Manipulation wurden dieselben in einem Koch'schen Dampfkoch-Apparate nahezu eine Stunde lang gekocht, sodann noch ganz heiss auf eine horizontale, gut sterilisirte Glasplatte gebracht und sogleich mit einer ebenfalls sterilisirten Glasglocke bedeckt. Nachdem sich die Möhren einigermassen abgekühlt haben, wurden sie mit drei Fingern der linken, vorher in einer 1 pro mille-Sublimatlösung getauchten Hand erfasst und mit Hilfe eines vorher geglühten und wieder abgekühlten Messers der Länge nach durchschnitten. Die halbirten Möhrenhälften wurden nach üblicher Methode in die sogenannten „feuchten Kammern" zu je zwei Stück gebracht und sodann geimpft. Der Impfstoff wurde einem Kölbchen entnommen, in welchem der Möhrensaft kaum erst in die schleimige Gährung übergegangen ist, und dies aus dem Grunde, da ich

durch Versuche feststellen konnte, dass im ersten Stadium der schleimigen Gährung jene Mikro-Organismen, welche dieselbe hervorrufen, alle anderen Mikro-Organismen, welche sich darin vorfinden, im erheblichsten Masse zurückdrängen. Die Impfung wurde mit Hilfe einer gut sterilisirten Platin-Öse vorgenommen und es wurde das Impfmaterial durch sorgfältiges Ausstreichen und Verreiben in möglichst gleichmässiger Weise in der Mitte der Schnittoberfläche vertheilt.

Bereits nach 24 Stunden trat an den Möhren die schleimige Gährung ein und machte sich dadurch bemerkbar, dass der bestrichene Theil der Schnittflächen glänzend erschien. Nach weiteren 24 Stunden sammelte sich an denselben eine bedeutende Menge eines klaren, durchsichtigen und zäheflüssigen, jedoch nicht gallertartigen Schleimes an. Mit einer geringen Menge dieses Schleimes, welche mit Hilfe einer sterilisirten Platin-Öse entnommen wurde, sind sodann noch einige Möhrenstücke, die auf die vorher beschriebene Art und Weise präparirt und in „feuchte Kammern" gebracht wurden, nach der üblichen Methode bestrichen worden. Auch auf diesen Möhren trat bereits nach 24 Stunden in ganz derselben Art und Weise, wie auf den ersteren, die Schleimbildung auf.

Nun galt es, zweierlei Fragen zu beantworten. Erstens sind die an den Möhrenhälften die Schleimbildung verursachenden Mikro-Organismen identisch mit jenen, welche auch im Möhrensafte die schleimige Gährung hervorrufen? und zweitens haben wir es im vorliegenden Falle bereits mit Reinculturen zu thun?

Behufs Beantwortung der ersten Frage wurde frisch bereiteter, abgekochter und filtrirter Möhrensaft in Reagensgläser zu zwei Dritteln ihres Inhaltes gefüllt, mit dem üblichen Watteverschluss versehen und sodann durch eine Stunde im Koch'schen Dampfkoch-Apparate gekocht. Nach Beendigung dieser Manipulation wurde der auf die eben beschriebene Art und Weise sterilisirte Saft mit dem sich an den Möhrenscheiben gebildeten Schleime geimpft.

Thatsächlich trat in allen geimpften Reagensgläsern die schleimige Gährung schon nach 24 Stunden ein, während der

Saft in den nicht geimpften Reagensgläsern wochenlang absolut keine Veränderung zeigte.

Der Schleim der Möhrenscheiben sowohl, als auch jener in den geimpften Reagensgläsern wurde nach der oben beschriebenen Methode mikroskopisch untersucht und es wurde in demselben in allen Fällen ein massenhaftes Auftreten ganz specifischer und gleichwerthiger Mikro-Organismen constatirt. Daher unterlag es keinem Zweifel, dass man es in den vorliegenden Fällen mit Reinculturen zu thun hatte; denn von anderweitigen Mikro-Organismen, wie dem *Bacillus butyricus*, *Bacillus acid. lactici*, den Saccharomyceten u. s. w. wurde nicht in einem einzigen der zahlreich hergestellten Präparate eine Spur vorgefunden. Diese Thatsache hat sich späterhin von selbst bestätigt, da die Möhrenculturen, die sorgfältig in den „feuchten Kammern" durch mehr als sechs Wochen verschlossen wurden, während dieser ganzen Zeit sich vollkommen rein erhalten haben, der Schleim blieb klar, bis er schliesslich sammt den Möhrenscheiben eintrocknete und dieselben dabei keine Veränderung und Zersetzung an den Tag legten.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass diese Mikro-Organismen nichts Anderes als Bacterien, und zwar Stäbchenbacterien sind, welche eine Dicke von 1 μ und eine durchschnittliche Länge von 2·5 bis 4 μ besitzen. Der Möhrensaft scheint ihnen als Nährlösung ausserordentlich gut zu entsprechen. Ist die schleimige Gährung in demselben in vollen Gange und wird der Saft gar nicht geschüttelt, sondern nach Thunlichkeit ruhig stehen gelassen, so entwickeln sie sich zu Ketten, die auch bis zu 50 Stäbchen zählen können. Die Stäbchen sind nicht ganz genau rechteckig, sondern an beiden Enden schwach abgerundet. In ihrem ersten Entwicklungsstadium, insbesondere wenn sie an den Enden der Ketten abgeschnürt werden, besitzen sie mehr weniger eine rundliche Form, so dass die Länge des Längsdurchmessers jene des Querdurchmessers kaum merkbar übertrifft. In den späteren Entwicklungsstadien verlängern sie sich beträchtlich. Ist die schleimige Gährung im Möhrensafte bereits soweit vorgeschritten, dass ein grosser Theil des gebildeten Schleimes zu Boden gefallen ist, dann können Ketten nicht mehr beobachtet werden, sondern man findet die Stäbchen zumeist ein-

zeln, oder zu zweien, oder höchstens zu dreien vereinigt. Die Vereinigung zweier solcher Stäbchen hat gewöhnlich eine bisquitförmige Gestalt.

Im „hängenden" Tropfen konnte eine Eigenbewegung nicht, wohl aber mit Leichtigkeit die sogenannte Brown'sche Molecularbewegung, beobachtet werden. Auch erschien es bei einer 1010-fachen Vergrösserung (Zeiss F. Ocular 4), als ob die Stäbchen mit einem schwachlichtbrechenden Hofe umgeben wären. Ob aber dieses auf eine Verquellung der äusseren Schichten der Membrane zurückzuführen ist, kann ich vorläufig mit Bestimmtheit nicht behaupten.

Es trat nun die wichtige Frage heran: Ist dieser Bacillus fähig, ausser im Möhrensafte auch in anderen Flüssigkeiten die schleimige Gährung hervorzurufen? Behufs Beantwortung dieser Frage wurden nun der Reihe nach folgende Flüssigkeiten mit den Möhrenculturen geimpft, und zwar:

1. Eine 10%ige Lösung von Saccharose ohne jede Beigabe mineralischer und stickstoffhältiger Substanzen.

2. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, welche mit einigen Tropfen von phosphorsaurem Kali und circa einem halben Procent Pepton versetzt wurde.

3. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, welcher einige Tropfen phosphorsauren Kali und 1% weinsaures Ammoniak beigegeben wurde.

4. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, der eine geringe Menge Pflanzenasche (etwa 0·20%) nebst 0·8% Pepton versetzt wurde.

5. Eine Abkochung von Gerste, die soweit mit Wasser verdünnt worden ist, dass sie noch durch gewöhnliches Filtrirpapier filtrirt werden konnte und welcher beiläufig 4% Saccharose zugegeben worden sind.

6. Eine auf die gleiche Art und Weise vorbereitete und mit 4% Saccharose versetzte Reisabkochung.

7. Eine ebenso bereitete und mit 4% Saccharose versetzte Weizenabkochung.

8. Abgekochter und sodann filtrirter Saft von Zuckerrüben.

9. Abgekochter, mit Wasser verdünnter und sodann filtrirter Saft von Zwiebeln.

10. Frisch bereiteter und filtrirter Weinmost.

11. Eine beiläufig 10%ige mit den nöthigen Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Glykose.

12. Eine 10%ige mit Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Milchzucker.

13. Eine 10%ige mit Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Mannit.

14. Eine 5%ige Lösung von Milchzucker, welcher die nöthigen Mineralstoffe und etwas Pepton zugesetzt worden ist.

15. Eine 5%ige Lösung von Mannit nebst Mineralstoffen und Pepton wie vorher.

16. Junger und schwacher Weisswein.

17. Junger und schwacher Weisswein (anderer Provenienz wie der vorige).

18. Alter und verhältnissmässig schwacher mit 2% Traubenzucker und beiläufig mit 0·5% Pepton versetzter Weisswein.

19. Frische Milch.

Hiebei erlaube ich mir zu bemerken, dass ich noch nachstehende Flüssigkeit gerne geimpft hätte, und zwar Lösungen von Invertzucker, Lävulose, Maltose und die Bierwürze, zu welchen Versuchen ich jedoch vorderhand noch nicht kommen konnte, glaube aber in der nächsten Zeit zur Durchführung derselben gelangen zu können.

Es braucht kaum hervorgehoben werden, dass alle oben angeführten Versuche, nämlich jeder einzelne davon, mindestens doppelt ausgeführt wurden, gewöhnlich wurde aber mit jeder dieser Flüssigkeiten eine ganze Reihe von Impfungen vorgenommen und dieselben so lange fortgesetzt, bis ganz bestimmte und constante Resultate erzielt worden sind.

Die oben angegebenen Flüssigkeiten, also lauter flüssige Nährböden äusserst verschiedener chemischer Zusammensetzung, wurden der Reihe nach theils in kleinere Erlenmeier'sche Kölbchen, theils in Reagensgläser gefüllt, mit den üblichen Watteverschlüssen versehen und sodann durch eine gute Stunde im Koch'schen Dampfkoch-Apparate sterilisirt. Eine Ausnahme hievon machten nur die Weissweine und die Milch, welche aus

leicht begreiflichen Gründen einer „fractionirten Sterilisation“ unterzogen wurden.

Diese Flüssigkeiten wurden sonach mit den Möhrenculturen des oben beschriebenen Bacillus in der üblichen Weise geimpft und in einem geheizten Locale bei einer Temperatur von 18° bis 23° C. aufgestellt.

Die Resultate dieser Impfungen sind nun Folgende:

Ad. 1. Die Lösungen erhielten sich Monate lang ganz klar, eine schleimige Gährung konnte unter keinen Umständen in denselben hervorgerufen werden. Ein Beweis, dass sich der obangeführte Bacillus ohne mineralische und stickstoffhältige Substanzen absolut nicht entwickeln kann.

Ad 2. Die schleimige Gährung trat ausnahmslos bereits nach 12 Stunden ein. Nach 36 Stunden wurden die früher leichtflüssigen, klaren Lösungen weiss getrübt und derart dickflüssig, dass sie sich in Fäden ziehen liessen.

Ad 3. Auch hier trat die schleimige Gährung nach guten 12 Stunden ein, die weissliche Färbung und syrupartige Consistenz wurde jedoch erst nach acht Tagen beobachtet.

Ad. 4. Das Schleimigwerden der Lösung ging gerade so, wie bei Versuch 3 vor sich.

Ad 5. Die schleimige Gährung trat auch hier nach 12 Stunden ein und schritt nahezu so rasch weiter, wie bei Versuch 2.

Ad. 6. Das Schleimigwerden entwickelte sich ganz so wie beim vorhergehenden Versuche 5.

Ad 7. Das Schleimigwerden ging genau so vor sich, wie bei Versuch 6.

Ad. 8. Das Schleimigwerden trat nach 12 Stunden ein; der Saft wurde bereits nach 24 Stunden dick.

Ad 9. Ging ebenso wie der Zuckerrübensaft sehr schnell in schleimige Gährung über.

Ad 10. Der Weinmost konnte weder als solcher, noch zur Hälfte mit Wasser verdünnt schleimig gemacht werden. Die genannten Bacillen entwickeln sich nicht in demselben.

Ad 11. Glykose konnte ich bis jetzt in schleimige Gährung, so dass sich dabei ein Schleim gebildet hätte, nicht bringen, doch können ihre Lösungen dem obangeführten Bacillus

als Nährboden dienen, derselbe kann sich in ihnen gut entwickeln und dabei ziemlich stark vermehren. Ketten bildet er in derselben nicht.

Ad 12. Lösungen von Milchzucker konnten in keinem einzigen Falle schleimig gemacht werden. Der genannte Bacillus kann sich in denselben nicht vermehren.

Ad 13. Auch Lösungen von Mannit konnten in keinem einzigen Falle schleimig gemacht werden.

Ad 14 und 15. Auch auf verdünntere Milchzucker- und Mannitlösungen übte der genannte Bacillus keinen Einfluss aus.

Ad 16 und 17. Junge und schwache Weissweine konnten durch diesen Mikro-Organismus selbst nach monatelangem Stehen nicht schleimig gemacht werden.

Ad 18. Dasselbe war auch mit altem Weissweine der Fall.

Ad 19. Frische Milch ging in keinem einzigen Falle in schleimige Gährung über.

Aus dem Angeführten ist es ersichtlich, dass dieser Bacillus nur in jenen Flüssigkeiten, welche Saccharose und die nöthigen Mineralstoffe und stickstoffhältigen Substanzen enthalten, die schleimige Gährung hervorrufen kann. Ohne Mineralstoffe und Stickstoff-Substanzen ist seine Vermehrung unmöglich und ein Schleimigwerden nicht zu erwarten. In welcher Form den Zuckerlösungen die nöthigen Mineralstoffe und Stickstoff-Substanzen zugesetzt werden, ob als Pflanzenasche und Pepton, oder als Salzlösungen und weinsaueres Ammoniak, eventuell salpetersaueres Kali oder auch als Abkochungen diverser Getreidesamen u. s. w., ist einerlei. Die Saccharose scheint thatsächlich (vielleicht einzig und allein) jenes Kohlehydrat zu sein, welches von diesem Bacillus unter Bildung von CO_2 und Mannit in Schleim umgewandelt wird. Milchzucker wird von demselben nicht in schleimige Gährung gebracht, deshalb ist diess ebensowenig von der Milch zu erwarten. Sterilisirte und geimpfte Milch wurde sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als auch im d'Arsonval'schen Thermostaten bei einer Temperatur von constanten 32° C. Wochen lang stehen gelassen, ohne dass schleimige Gährung eingetreten wäre.

Ähnlich verhält sich auch Mannit. Dextrose scheint ihm zwar als ein nothdürftiger Nährboden dienen zu können, Schleim-

bildung konnte ich jedoch in den Lösungen derselben bis jetzt nicht beobachten. Wie sich derselbe gegenüber der Maltose und Lävulose verhält, konnte ich noch nicht feststellen.

Besonders beachtenswerth erscheint der Umstand, dass sowohl der Traubensaft (Most), als auch der Weisswein, welcher mit diesem Bacillus geimpft worden ist, unter keinen Umständen schleimig gemacht werden konnte. Derselbe wurde Monate lang in Localitäten bei einer Temperatur von 18 bis 23° C. aufbewahrt, er blieb vollkommen klar und unverändert. Auch ein 14tägiges Erwärmen im d'Arsonval'schen Thermostaten auf 32° C. hatte absolut keine Einwirkung zu Gunsten der schleimigen Gährung. Ja noch mehr, in allen diesen Weinen konnte unter dem Mikroskope nicht einmal eine Spur des Impfstoffes aufgefunden, sondern nur im Bodensatze desselben constatirt werden. Es hat den Anschein, als ob dieser Bacillus in den Wein gebracht, nach kurzer Zeit zu Grunde gehen und zu Boden sinken würde.

Diese Vermuthung konnte ich späterhin auch bestätigen. Es erscheint nämlich von Haus aus wenig plausibel, dass ein und dieselbe Bacterienart einmal in einem schwach alkalischen oder neutralen, das anderemal in einem verhältnissmässig stark saueren Nährboden sich gleich gut entwickeln und vermehren könnte. Denn alle vorher angeführten Saccharose-Lösungen, in denen derselbe die schleimige Gährung hervorgerufen hat, reagirten schwach alkalisch oder neutral. Ganz anders verhält es sich mit dem Traubensafte und dem Weine. Beide Flüssigkeiten sind stark sauer, sie weisen einen Gesammt-Säuregehalt von 0·4 bis 0·7 Procent unter normalen Verhältnissen auf.

Um sich nun zu überzeugen, ob dem besagten Bacillus ein mehr weniger sauerer Nährboden behagt, oder ihn in seinem Fortkommen gänzlich hindert, wurden folgende Versuche angestellt:

Eine 10%ige mit den nöthigen Mineralstoffen und Pepton versetzte Saccharose-Lösung wurde in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde einfach nach der üblichen Art und Weise mit dem besagten Bacillus (Möhrencultur) geimpft. Der zweite Theil hingegen in drei Erlenmeier'sche Kölbchen vertheilt, wovon die Saccharose-Lösung des einen Kölbchens mit 0·1%, die des zweiten mit 0·2% und die des dritten mit 0·3% Weinsäure versetzt

worden ist. Von jeder dieser drei Lösungen wurden je zwei Reagensgläschen bis zu zwei Drittel ihres Inhaltes gefüllt, mit dem üblichen Watteverschluss versehen und sodann im Koch'schen Dampfkoch-Apparate sterilisirt. Nach Beendigung dieser Manipulation wurden sie mit derselben Möhrencultur, wie dies bei den nicht mit Weinsäure versetzten Saccharose-Lösungen der Fall war, geimpft.

Das Resultat dieser Impfungen war Folgendes:

Die neutralen (nicht mit Weinsäure versetzten) Saccharose-Lösungen gingen bereits nach 12 Stunden in schleimige Gährung über und wurden nach weiteren 24 Stunden nahezu ganz dickflüssig. Von den weinsauren Saccharose-Lösungen ist nach wochenlangem Stehen nicht eine einzige schleimig geworden. Damit ist gewiss ein genügender Beweis erbracht, dass der besagte Bacillus gegen sauere Nährböden ausserordentlich empfindlich ist, denn schon ein Säuregehalt von 0·1% genügt, dass er eine Saccharose-Lösung nicht nur nicht schleimig machen kann, sondern noch mehr, er kann schon bei diesem geringen Säuregehalte nicht in derselben fortkommen. Alle drei genannten saueren Lösungen enthalten, wie es mikroskopisch nachgewiesen wurde, gar keine Bacillen, denn selbst diejenigen, welche durch die Impfung hineingekommen sind, konnten nur im Bodensatze nachgewiesen werden.

Daraus ist wohl einleuchtend, dass ein Mikro-Organismus, welcher schon einen Säuregehalt von 0·1% nicht vertragen kann, wird noch weniger im Weine, welcher selbst die achtfache Säuremenge enthalten kann, fortkommen und etwa noch die schleimige Gährung hervorrufen können.

Das Schleimigwerden des Weines dürfte daher von einem ganz anderen Mikro-Organismus hervorgerufen werden, welcher zu denjenigen wenigen bekannten Bacterien zu zählen sein wird, welche nur auf saueren Nährböden vegetiren können. Bekanntlich kommt die grösste Mehrzahl der Bacterien nur in schwach alkalischen oder neutralen Lösungen gut fort.

Alle bisher vorgeführten Versuche hatten bekanntlich den schleimigen Möhrensaft, respective die durch denselben hervorgerufenen Möhrenculturen zu ihrem Ausgangspunkte.

Es drängt sich nun von selbst die weitere Frage auf: Was geschieht mit Lösungen von Saccharose, denen Mineralstoffe und

Pepton oder aber Abkochungen von Getreidesamen zugesetzt worden sind, ferner mit dem Safte von Zuckerrüben und Zwiebeln, wenn diese Flüssigkeiten kürzere Zeit unverschlossen an der Luft stehen gelassen werden? Werden diese Flüssigkeiten auch in schleimige Gährung übergehen? Was für Mikro-Organismen entwickeln sich in diesem Falle in ihnen?

Behufs Beantwortung dieser Frage wurden folgende Versuche durchgeführt:

Es wurden frische Lösungen von Saccharose, die mit Mineralsubstanzen und Pepton versetzt wurden, ferner Saccharose-Lösungen, denen entweder Abkochungen von Gerste oder von Reis und Weizen beigegeben worden sind, ferner Zuckerrüben- und Zwiebelsaft bereitet. Dieselben wurden sodann gut ausgekocht und filtrirt, die Filtration nahm circa 2 Stunden in Anspruch. Nach beendeter Filtration wurden die Flüssigkeiten sogleich in Erlenmeier'sche Kölbchen gefüllt und bei einer Zimmertemperatur von 18° bis 23° C., nachdem sie vorher mit dem üblichen Watteverschluss versehen worden sind, stehen gelassen. Diese Flüssigkeiten kamen somit durch circa zwei gute Stunden mit der Luft in Berührung.

Nach Verlauf von 12 bis 36 Stunden stellte sich in allen Flüssigkeiten die schleimige Gährung ein. Der Schleim in einem jeden Kölbchen wurde mikroskopisch untersucht und wurden in jedem ausnahmslos grosse Massen jenes 1 μ dicken und 2·5 bis 4 μ langen Bacillus, den wir auch im Möhrensafte angetroffen und oben näher gekennzeichnet haben, vorgefunden.

Behufs Constatirung der Identität dieses Bacillus mit jenem das Schleimigwerden des Möhrensaftes verursachenden, wurde eine Reihe von Gegen-Impfversuchen angestellt. Es wurde nämlich eine grössere Anzahl von mit frisch bereitetem Möhrensaft gefüllten, gut sterilisirten und mit Watte verschlossenen Reagensgläsern geimpft, und zwar je zwei mit dem Schleim der mit Pepton und Mineralstoffen versetzten Saccharose-Lösung, sodann je zwei mit dem Schleim der mit Gerste-, Reis- und Weizen-Abkochungen versezten Lösungen von Saccharose und schliesslich mit dem Schleim des schleimig gewordenen Zuckerrüben- und Zwiebelsaftes.

Das Resultat dieser Impfungen war, dass nämlich alle mit den Schleimen dieser verschiedenartigen Flüssigkeit geimpften Möhrensäfte in schleimige Gährung schon nach 12 bis 24 Stunden übergingen. Die mikroskopische Untersuchung dieser Schleime ergab das Resultat, dass sich in jedem derselben ausnahmslos massenhaft die oben beschriebenen 1 μ dicken und 2·5 bis 4 μ langen Bacillen entwickelt und das Schleimigwerden verursacht haben.

Einen Micrococcus, wie ihn Pasteur[1] im schleimigen Wein und saccharosehältigen Flüssigkeiten, Schmidt-Mülheim[2] in der fadenziehenden Milch vorgefunden haben will und welcher nach Pasteur aus Kokken, die nur 0·2 μ Durchmesser besitzen und sich vornehmlich in Ketten lagern sollen; jene in der fadenziehenden Milch hingegen nach Schmidt-Mülheim etwa 1 μ im Durchmesser aufweisen und in Rosenkranzketten von 15 und mehr Gliedern vorkommen sollen, habe ich in keiner einzigen schleimigen vorher angeführten zuckerhältigen Flüssigkeit constatiren können.

Dass wir beim Schleimigwerden der saccharosehältigen Flüssigkeiten als Erreger nur mit dem besagten Bacillus zu thun haben, wurde auch durch nachstehend angeführte Wechselimpfungen bewiesen.

So wurde eine die nöthigen Mineralstoffe und Pepton enthaltende Saccharose-Lösung mit schleimigen Rübensaft, ein frisch bereiteter Zuckerrübensaft mit schleimigen Zwiebelsaft, frisch bereiteter Zwiebelsaft mit einer schleimigen mit einer Reisabkochung versetzten Saccharose-Lösung u. s. w. geimpft und in allen Fällen trat ausnahmslos binnen 12 bis 24 Stunden die schleimige Gährung ein.

Dies dürfte wohl als genügender Beweis dienen, dass in allen saccharosehältigen Flüssigkeiten einzig und allein nur der besagte Bacillus die schleimige Gährung hervorrufen kann. Daher erübrigte es nur noch, sein Verhalten gegen verschiedene feste Nährböden festzustellen und zu untersuchen, wie sich derselbe gegenüber dem Sauerstoffe verhält.

---

1 Bull. de la soc. chim. 1861, S. 30.

2 Pflüger's Arch. 1882. Band 27, S. 490.

Als feste Nährböden sind nebst den vorher erwähnten Möhrenscheiben die „Kartoffel“, „Agar-Agar“ und „Gelatine“ benützt worden.

Ohne dass wir uns in weitere Details einlassen, erlaube ich mir anzuführen, dass die in üblicher Weise ausgeführten „Kartoffel-Culturen“ in allen Fällen sehr gut ausfielen. Der genannte Bacillus auf Kartoffelscheiben gezüchtet, bildete auf denselben einen schmutzig weissen und schleimigen Beschlag, welche Veränderung der Kartoffelschnitte schon nach 12 Stunden eintrat.

Die Ausführung von Culturen auf Agar-Platten war mit grösseren Schwierigkeiten verbunden; denn in zehn Fällen, in welchen reines Agar-Agar in der üblichen Weise geimpft und sodann auf die Platte ausgegossen worden ist, haben sich nur in einem Falle Colonien entwickelt. Und dies scheinbar nur deshalb, weil bei der Impfung zwei Platin-Ösen voll Schleimes in Agar-Agar übertragen wurden. Mit diesem Schleime ist aber gewiss auch etwas Saccharose in Agar übertragen worden. Diese geringe Menge von Saccharose dem Agar beigemischt, schien schon genügend für die Entwicklung der Colonien gewesen zu sein.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich dieser Bacillus in Agar-Agar nur dann entwickeln könne, wenn demselben geringe Mengen Saccharose beigemengt werden. Dies bestätigten nun folgende Versuche: Es wurden vier Reagensgläser mit Agar-Agar genommen, davon wurde dem einen etwas zuckerhältiges Gerstenwasser (circa ein Fünftel der Agar-Menge), dem zweiten zuckerhältiges Reiswasser, dem dritten eine geringe Menge reiner Saccharose-Lösung und dem vierten circa 10 Tropfen frisch bereiteten Möhrensaftes zugesetzt. Die vier Reagensgläser wurden sonach durch eine Stunde sterilisirt, die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt, sonach mit einer Kartoffel-Cultur des genannten Bacillus geimpft und auf die Platten ausgegossen. Nach 24 bis 36 Stunden entwickelten sich auf allen vier Platten Colonien des genannten Bacillus. Die Colonien treten als weisse Trübungen von elliptischer Form, deren Enden leicht zugespitzt erscheinen und mit einem Hofe umgeben sind, auf.

Stich-Culturen in Agar-Agar zeigen dem Canale entlang schmutzigweisse und flockige Ballen, und an der Oberfläche um die Stichöffnung einen bräunlichgelben Belag.

Auch auf Gelatineplatten konnte der Bacillus nur dann cultivirt werden, wenn demselben vorher eine geringe Menge Saccharose-Lösung, zuckerhaltigen Reiswassers oder frisch bereiteten Möhrensaftes zugesetzt worden ist. Eine Colonienbildung fand nie statt, sondern es entstand in der Gelatine eine Anzahl weisslicher Punkte; späterhin wurde dieselbe weiss getrübt und zerfloss.

Dieser Bacillus hat somit die Eigenschaft, Gelatine zu zersetzen und sie zu verflüssigen.

Stichculturen in saccharosehältiger Gelatine bildeten dem Stichcanale entlang ballenartige Trübungen, die in ihrer Entwicklung so lange fortschritten, bis sich die ganze Gelatine trübte und schliesslich zerfloss.

Behufs Prüfung des Verhaltens des Bacillus gegenüber dem Sauerstoffe wurde folgender Versuch angestellt:

Vier Reagensgläser wurden mit pepton- und mineralstoffhältiger 10procentiger Saccharose-Lösung bis zu zwei Drittel gefüllt, mit Watte verschlossen, gut sterilisirt und mit Kartoffel-Culturen geimpft. Nach erfolgter Impfung wurde auf jede Saccharose-Lösung eine 2 bis 3*cm* hohe Schichte gut sterilisirten, reinen Olivenöls gegossen und so dem Sauerstoffe der Luft der Zutritt versperrt.

Nach 24 bis 36 Stunden trat in allen vier Reagensgläsern die schleimige Gährung ein, und zwar mit dem einzigen Unterschiede, dass die Schleimbildung nicht so rapid vor sich ging, wie bei Sauerstoffzutritt. Dieser Bacillus gehört somit zu den facultativ aëroben Bacterien.

Hiebei sei schliesslich noch bemerkt, dass er in der Cohn'schen Nährlösung nicht gedeiht, wohl aber in seinem eigenen Schleime. Fällt man den von ihm erzeugten Schleim mit Alkohol, wäscht ihn gut mit Wasser aus, trocknet ihn bei 100° C. und löst ihn sodann in kochendem Wasser, insoweit es sich darin lösen kann, auf, versetzt ihn mit den nöthigen Mineralstoffen und etwas Pepton und impft denselben nach vorhergegangener

Sterilisation mit dem besagten Bacillus, so kann man schon nach acht Tagen eine starke Vermehrung desselben in ausserordentlich schön ausgebildeten Stäbchen beobachten.

In dem Vorhergehenden glaube ich diesen Bacillus genügend charakterisirt zu haben, es erübrigt mir nur noch, denselben mit einem passenden Namen zu benennen. Da derselbe vornehmlich nur in saccharosehältigen Flüssigkeiten die schleimige Gährung (Schleimbildung) hervorrufen kann (in Glykose bildet er keinen Schleim), erlaube ich mir denselben mit dem Namen „*Bacillus viscosus sacchari*“ zu belegen. Der eingangs erwähnte *Micrococcus viscosus* Béchamp existirt meiner Meinung nach überhaupt nicht, sondern dürfte nur synonym mit meinem *Bacillus viscosus sacchari* sein. Wenn nun Pasteur, Béchamp und Andere in schleimigen zuckerhaltigen Flüssigkeiten nur Kugel-Bacterien, also einen Micrococcus gefunden haben wollen, so ist dies leicht zu entschuldigen, denn die diesbezüglichen Untersuchungen sind von denselben noch in einer Zeit ausgeführt worden, in welcher von der Bacterien-Forschung, wie sie heute ausgebildet ist, keine Rede sein konnte. Unter solchen Verhältnissen war es leicht möglich, etwas kürzere Stäbchen-Bacterien für Kugel-Bacterien zu halten.

Nun gehen wir zur schleimigen Gährung des Weines (vin filant) über.

Nach Pasteur soll es zweierlei Organismen geben, welche im Weine die schleimige Gährung hervorrufen sollen, und zwar kleine in Rosenkranzreihen geordnete Kokken, und zweitens unregelmässig gestaltete Zellen von etwas beträchtlicherer Grösse als es der *Saccharomyces cerevisiae* ist und nach der Pasteur'schen Beschreibung von gänzlich unklaren morphologischen Eigenschaften als zu den Bacterien kaum zu rechnen sind. Auch Bersch[1] will im zähen Weine neben winzig kleinen, runden Zellen andere von drei- bis viermal grösserem Durchmesser als es jene sind, beobachtet haben. Nessler[2], welcher das Zähewerden des Weines seinerzeit eingehend studirt hat, behauptet sogar, dass die von Pasteur beschriebenen rosenkranzförmigen

[1] Die Krankheiten des Weines. Wien, 1873, S. 52.

[2] Die Bereitung und Behandlung des Weines, 1884, S. 228.

Schnüre in zähe werdenden Flüssigkeiten oft gar nicht, oft nur in verhältnissmässig kleiner Menge vorkommen. Überall soll man aber in solchen Flüssigkeiten unzählige runde, sich bewegende Körperchen, die so klein sein sollen, dass sie bei 500facher Vergrösserung nur als Punkte erscheinen, antreffen. Aus dem Gesagten ist es wohl ersichtlich, welche verschiedenen Ansichten über die im Weine das Zähewerden verursachenden Mikro-Organismen herrschen.

Ich habe bereits erwähnt, dass es mir in keinem einzigen Falle gelungen ist, junge Weissweine durch Impfung mit dem *Bacillus viscosus sacchari* schleimig zu machen. Der Grund, wie bemerkt worden ist, liegt einfach darin, dass der *Bacillus viscosus sacchari* nur Saccharose-Lösung bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction schleimig machen kann. Sauere Nährböden verträgt er absolut nicht und ebensowenig auch den Wein als Nährboden. Eine ähnliche Beobachtung scheint auch Nessler gemacht, aber nicht richtig interpretirt zu haben. In seinem vorher citirten Werke sagt er auf Seite 230 in der Anmerkung wörtlich: „Rohrzucker und Traubenzucker sind in dieser Beziehung wesentlich verschieden; Rohrzucker wird in neutraler Lösung unter obigen Verhältnissen sehr bald zähe; der sich bildende Schleim wird durch Weingeist als eine zähe Masse herausgefällt. Traubenzucker wird in neutraler Lösung nicht zum Schleim. Geht in sauerer Lösung der Traubenzucker in Schleim (wie beim Wein) über (es scheinen zwei verschiedene Pflänzchen wirksam zu sein), so wird der letztere entweder überhaupt nicht oder doch nicht als zähe Masse durch Weingeist ausgefällt.“

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass wir im zähen Wein nicht mit einem specifischen, das Schleimigwerden bedingenden Mikro-Organismus zu thun hätten. Es ist mir gelungen, in den Besitz dreier schleimiger Weissweine verschiedener Provenienz zu gelangen. Dieselben habe ich einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Ich habe nämlich von einer jeden der drei Weinsorten eine grössere Anzahl mit Gentiana-Violett tingirter, in Canada-Balsam eingelegter mikroskopischer Präparate hergestellt und sie mit dem Zeiss'schen Mikroskope (Apochromat, 2·0 *mm* Brennweite, Ocul. 4) bei Abbé'scher Beleuchtung untersucht. Das Resultat war nun folgendes: In jedem

der Präparate, mögen sie von dem einen oder dem anderen zähen Weine hergestellt worden sein, sind nachstehende Mikro-Organismen beobachtet worden, und zwar:

1. Ziemlich dünne und dabei verhältnissmässig lange Stäbchen-Bacterien. Dieselben hatten eine Länge, die zwischen 2 bis 6 μ variirte und eine Dicke von 0·60 bis 0·80 μ. Dabei bildeten sie sehr oft Scheinketten bis zu einer Länge von 14 μ, ohne dass in denselben ein einziges Glied eine Trennung von den anderen zeigte. In anderen Fällen konnten wieder die Kettenglieder, wenn sie auch noch im Zusammenhange standen, deutlich unterschieden werden. Die Glieder dieser Ketten hatten jedoch stets eine sehr verschiedene Länge. So fand ich beispielsweise Ketten, bei denen die einzelnen Glieder folgende Längenmasse besassen: Das erste Glied hatte eine Länge von 2, das zweite von 4, das dritte von 6, das vierte und fünfte wieder von je 2 μ. Die beiden Endglieder fand ich in den meisten Fällen als die kürzesten, vielleicht ist dies auf Arthrosporenbildung zurückzuführen. Im hängenden Tropfen zeigen sie keine Eigenbewegung, wohl aber eine Molecularbewegung. Im zähen Wein kommen diese Bacillen in so grosser Menge vor, dass man schon aus der einfachen mikroskopischen Untersuchung zäher Weine in ihnen den eigentlichen Erreger der schleimigen Gährung vermuthen könnte. Lässt man zähen Wein einige Zeit stehen, so bildet er einen Bodensatz, welcher aus Schleim besteht. Untersucht man diesen Schleim, so findet man in demselben ebenfalls eine grosse Menge obgenannter Bacillen.

2. Nebst diesem Bacillus sind, wie leicht begreiflich, in jedem zähen Wein *Saccharomyces ellipsoideus*, in kleinen Mengen *Saccharomyces mycoderma* und *Mycoderma aceti*, sowie Bacterien, die höchst wahrscheinlich auf den *Bacillus acidi lactici* zurückzuführen sind, vorgefunden worden.

3. Ausserdem enthielt jeder zähe Wein eine grosse Menge kleiner runder Kügelchen von der verschiedenartigsten Grösse. Diese ausserordentlich grosse Verschiedenheit in der Grösse dieser Kügelchen liess jedoch keinen Zweifel zu, dass man hier mit keinen Mikro-Organismen, sondern nur mit Detritus zu thun habe. Sie sind einfach an den Gehalt eines jeden Weines an Eiweissstoffen, Tannin u. s. w. zurückzuführen. Nicht selten setzen

sich diese Detritus-Kügelchen an die Ketten des obgenannten Bacillus zu beiden Seiten an und erhalten so bei mehr weniger flüchtiger Beobachtung dieselben das Aussehen von Kokkenketten.

Nachdem die Vermuthung auf Grund dieser mikroskopischen Untersuchung so nahe lag, dass nur der obgenannte Bacillus die schleimige Gährung im Weine hervorrufen könnte, trat in erster Linie die Nothwendigkeit heran, denselben in Reinculturen zu erhalten. Diess wollte jedoch nicht ganz gelingen.

Auf Kartoffeln konnte derselbe nicht zur Entwicklung und Vermehrung gebracht werden und alle zahlreichen Versuche auf Agar-Agar und Gelatine als Stich- und Plattenculturen blieben erfolglos. Auf Gelatine und Agar blieben die Culturversuche auch dann resultatlos, wenn diesen Nährböden Glykose und Weinsäure beigemischt wurde. Auch in der Cohn'schen Nährlösung entwickelte sich derselbe nicht. Auf den mit zähem Wein geimpften Plattenculturen entwickelten sich aber stets *Saccharomyces ellipsoideus*, *Saccharomyces mycoderma*, *Penicillium glaucum*, *Mucor* u. dgl., was nicht zu wundern ist, da ja diese Mikro-Organismen fast in einem jeden Wein vorkommen. Um nun zu halbwegs reinen Culturen zu gelangen, wurde folgender Ausweg gefunden:

Junger Weisswein (erst 1 Monat alt), welcher auf Grund einer Bestimmung noch 3% Traubenzucker enthielt und noch trübe war, daher ihm an Eiweissstoffen nicht mangelte, wurde in sechs Erlenmeier'sche Kölbchen gefüllt, mit Watte verschlossen und fractionirt sterilisirt. Die fractionirte Sterilisation wurde aus dem Grunde angewendet, damit der Wein nach derselben womöglichst seine frühere, natürliche Eigenschaft beibehalte. Die sechs Erlenmeier'schen Kölbchen wurden nun einfach mit dem zähen Weine geimpft. Hievon wurden 2 Kölbchen nur mit Watte, 2 mit Watte und Korkstopfen und die weiteren 2 mit einer 2 *cm* hohen Schichte sterilisirten Öls bedeckt und mit Watte verschlossen. Die Resultate dieser Impfungen waren folgende: In den beiden ersten nur mit Watte verschlossenen Kölbchen trat schon nach Verlauf einiger Tage die alkoholische Gährung ein, es sind nämlich zweifellos durch die Impfung mit dem zähen Weine einige *Saccharomyceten* in dieselben übertragen worden.

Das Schleimigwerden trat jedoch in denselben selbst nach einem sechswöchentlichen Stehen nicht ein. In den mit Watte und Korkstopfen verschlossenen Kölbchen konnte das Auftreten der Alkoholgährung nicht beobachtet werden, wohl überdeckte sich aber die Oberfläche des Weines mit einem Häutchen (der Kahmhaut), welches späterhin als *Saccharomyces mycoderma (Mycoderma vini)* constatirt wurde. Hiebei blieb der Wein klar und war nach Verlauf von sechs Wochen schwach schleimig. Die mit Öl bedeckten Weine hingegen zeigten äusserlich keine Veränderung, die anfängliche Trübung legte sich nach und nach zu Boden und sie blieben nach sechswöchentlichem Stehen im Zimmer bei einer Temperatur von 18° bis 23° C. vollkommen klar. Beim Öffnen und Ausgiessen zeigten sie sich derart schleimig, dass sie sich in Fäden bis zu 2 *dm* Länge zogen.

Diese Weine wurden nun mikroskopisch untersucht. In den beiden ersten Kölbchen (nur Watteverschluss), die nicht zähe wurden, konnten nur Spuren der obgenannten Bacillen entdeckt werden. In den weiteren beiden Kölbchen (Korkstopfen-Verschluss) traten die besagten Bacillen stark auf; die genannten Weine waren auch schwach schleimig. In den dritten beiden Kölbchen (Öl-Verschluss), in denen der Wein stark schleimig wurde, traten die besagten Bacillen sehr stark auf, von anderen Mikro-Organismen konnten nur Spuren constatirt werden. Kein Zweifel somit, dass dieser Bacillus nicht der eigentliche und specifische Erreger der schleimigen Gährung im Weine wäre. Mit diesen nahezu reinen Culturen wurden noch verschiedene andere Weine geimpft und alle wurden nach Verlauf von 4 bis 8 Wochen zähe.

Aus den obangeführten Versuchen geht weiters hervor, dass dieser Bacillus zu den anaëroben Bacterien gehört; denn bei freiem Luftzutritt ist es in keinem einzigen Falle gelungen, das Zähewerden des Weines hervorzurufen. Diese Thatsache wird auch dadurch bestätigt, dass im Falle, wenn man zähen Wein einige Male aus einem Kölbchen in das andere übergiesst, den zähen Wein somit gut durchlüftet und dann einige Tage stehen lässt, der Wein wieder dünnflüssig wird, wobei sich der Schleim am Boden abgesetzt hat.

Im Schleim findet man sodann den grössten Theil des obgenannten Bacillus, während im klaren Weine nur Spuren davon zu finden sind. Durch den Sauerstoffzutritt scheinen diese Bacillen thatsächlich getödtet zu werden. Ich habe mit einem solchen circa 8 Tage alten Bodensatze eine weinsauere Glykose-Lösung, die neben Pepton auch die nöthigen Mineralstoffe enthielt, geimpft, aber die Impfversuche blieben resultatlos; während in gleicher Weise zusammengesetzte und mit **zähem Wein** geimpfte Glykose-Lösungen zu befriedigenden Resultaten führten. In denselben vermehrte sich der genannte Bacillus ziemlich stark. Diese Thatsache steht somit auch mit der praktischen Erfahrung im Einklange, dass nur junge in Flaschen gefüllte und gut verkorkte oder in Fässern gut verschlossene Weissweine zähe werden können und dass das Zähesein sogleich verschwindet, wenn man dieselben durch „Überziehen“ mit der Luft ordentlich in Berührung gebracht hat.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der genannte Bacillus sich in weinsauren Saccharose-Lösungen (nicht in neutralen oder schwach alkalischen) vermehren kann, ohne Schleim zu bilden. Nicht jedoch in Mannit- und Milchzucker-Lösungen; auch in der Milch ist er nicht im Stande, das Schleimigwerden hervorzurufen.

Daraus dürfte zweifelsohne einleuchtend sein, dass dieser Bacillus in Allem und Jedem vom „*Bacillus viscosus sacchari* Kramer“ verschieden ist. Nachdem er, soweit meine Untersuchungen reichen, nur im Weine das Schleimigwerden verursachen kann, erlaube ich mir selben zum Unterschiede vom ersteren mit dem Namen „*Bacillus viscosus vini*“ zu bezeichnen. Dass derselbe nur in jungen, nicht in alten Weissweinen sich vermehren kann, ist auf den verhältnissmässig grossen Eiweissgehalt junger Weine zurückzuführen. Sein Temperatur-Optimum scheint bei 15 bis 18° C. zu liegen. Eine Erhöhung der Temperatur über 30° C. wirkt ungünstig (vielleicht tödtlich) auf denselben; daher verlieren zähe Weine durch Erwärmen über 30° C. sehr leicht ihre schleimige Beschaffenheit.

Nun erübrigt uns noch über das **Schleimigwerden der Milch** einige Worte zu sagen.

Nach Schmidt-Mülheim[1] soll das Schleimigwerden der Milch (sogenannte fadenziehende Milch) durch den schon Eingangs erwähnten *Micrococcus viscosus* verursacht werden. Ob diess thatsächlich der Fall ist, konnte ich aus dem Grunde nicht constatiren, da ich nach zahlreichen Versuchen zu einer schleimigen Milch nicht gelangen konnte. Soviel kann ich jedoch mit Bestimmtheit constatiren, dass weder der *Bacillus viscosus sacchari*, noch der *Bacillus viscosus vini* ein Schleimigwerden der Milch unter keiner Bedingung hervorrufen kann; denn alle Impfversuche der Milch mit diesen beiden Bacillen schlugen fehl. Ja noch mehr, es konnte weder der Milchzucker in sauerer, noch in neutraler Lösung weder von dem Einen, noch vom Andern schleimig gemacht werden. Der Milchzucker ist aber zweifelsohne der einzige Bestandtheil der Milch, welcher einer solchen Veränderung unterliegen könnte. Schmidt-Mülheim behauptet weiters, dass der *Micrococcus* der fadenziehenden Milch eventuell auch Mannit schleimig machen könne. Diese Umänderung des Mannits kann aber auch weder der *Bacillus viscosus sacchari*, noch der *Bacillus viscosus vini* verursachen. Daraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass das Schleimigwerden der Milch ein ganz specifischer Mikro-Organismus, der von den vorher angeführten beiden Bacillen grundverschieden sein muss, verursachen kann.

Es erübrigt uns noch, zwei Fragen zu beantworten, und zwar:

1. Kann der gebildete Schleim als ein Product der Gährung, in welche die Nährlösung durch die genannten Bacillen versetzt wird, oder aber als ein Product der Assimilation des Gährungserregers angesehen werden?

2. Was für Eigenschaften hat der Schleim in chemischer Beziehung?

Bezüglich der ersten Frage geht meine Ansicht dahin, dass die Schleimbildung auf eine Verschleimung der Bacterien-Membranen, somit auf einen Assimilationsprocess des Gährungserregers zurückzuführen sein dürfte. Diess schliesse ich aus folgenden Thatsachen:

a) Im hängenden Tropfen beobachtet, erscheint der *Bacillus viscosus sacchari* thatsächlich mit einem Hofe umgeben,

---

[1] Pflüger's Archiv 1882. Bd. 27, S. 490.

was vielleicht auf eine Quellung der äusseren Schichten der Membranen zurückzuführen sein dürfte.

b) Der aus einer zähen Saccharose-Lösung zu Boden fallende Schleim ist derart zusammenhängend, dass er sich in klebrige Fäden ausziehen lässt. Unter dem Mikroskope erscheint der Schleim nur aus Bacillen bestehend (Zoogloeen bildend), die nur schwach durch eine lichtbrechendere, Gentiana-Violet nicht aufnehmende Substanz von einander getrennt werden. Sollte diess nicht etwa die gequollene, respective in Schleim umgewandelte Membran sein? Was könnte sonst so fest die Bacillen zusammenhalten?

c) Bei der schleimigen Gährung treten nebst Bildung von Schleim auch Kohlensäure und Mannit auf. Würde das Schleimigwerden auf einen Gährungsprocess zurückzuführen sein, dann müsste die Menge des gebildeten Schleimes zu jener des dabei erzeugten Mannits und der Kohlensäure in einem mehr weniger constanten Verhältnisse stehen, wie etwa Pasteur angibt, dass aus 100 Gewichtstheilen Zucker 45·50 Theile Schleim, 51·09 Theile Mannit und 6·18 Theile Kohlensäure entstehen sollen. Diess ist jedoch auf Grund meiner Untersuchungen nicht der Fall; denn es bildet sich sehr häufig beim Auftreten grosser Mengen von Schleim verhältnissmässig wenig Mannit und noch weniger Kohlensäure. Oft ist beim starken Schleimigwerden die Bildung von CO_2 derart gering, dass ihre Entwicklung kaum bemerkt werden kann. Es hat thatsächlich den Anschein, als ob die Schleimbildung als ein Product der Assimilation, die Bildung von CO_2 und Mannit als ein Product der Gährung aufzufassen wäre.

d) Hiefür spricht auch der Umstand, dass der *Bacillus viscosus sacchari* sich in seinem, d. i. in dem von ihm selbst gebildeten Schleime stark vermehren kann; ob er denselben sodann in CO_2 und Mannit spaltet, konnte ich noch nicht genau feststellen.

Die hiefür angeführten Thatsachen, wenn sie nun richtig interpretirt sind, dürften hiefür sprechen, dass die Schleimbildung nur als ein Product der Assimilation des Nährbodens durch den Gährungserreger aufzufassen ist.

Die Bildung von Kohlensäure und Mannit sind als Producte der Gährung, respective der inneren Athmung der vorher genannten Bacterien anzusehen.

Es fragt sich nun, wie sich die Bildung von Mannit als Product der inneren Athmung von Bacterien erklärt. Meiner Ansicht nach ist die Bildung desselben nicht als ein primäres, sondern als ein secundäres Product dieser inneren Athmung aufzufassen. Als primäre Producte desselben wären nur die Kohlensäure und der Wasserstoff anzusehen. Der dabei freiwerdende Wasserstoff verbindet sich sodann direct mit der Glykose (Dextrose) zu Mannit, welcher Process bekanntlich sehr leicht vor sich geht, da eben die Dextrose nur das Aldehyd des Mannits ist. In Saccharose-Lösungen dürfte die Saccharose vielleicht nach der Inversion durch ein Ferment der Bacterien in Glykose (Dextrose) umgewandelt werden. Die Bildung von Wasserstoff konnte ich auf Grund mehrerer Versuche direct nicht feststellen, was auch leicht erklärlich ist, da sich derselbe gewiss sogleich mit der Glykose zu Mannit verbinden dürfte. Diess wäre für die Bildung des Mannits gewiss die einfachste und natürlichste Erklärung. Dieselbe stimmt auch mit den Untersuchungen von Schmidt-Mülheim über das Zähewerden der Milch überein, welcher angibt, dass bei diesem Processe kein Mannit entsteht, was leicht erklärlich ist, da bekanntlich Milchzucker durch nascirenden Wasserstoff nicht in Mannit umgewandelt werden kann.

Es bliebe somit noch die zweite Frage zu beantworten, nämlich: Was für Eigenschaften besitzt der Schleim in chemischer Hinsicht?

Hiebei erlaube ich mir im vorhinein zu bemerken, dass ich nur den beim Schleimigwerden der Saccharose-Lösungen gebildeten Schleim näher studirt habe.

Zu diesem Behufe bereitete ich mir einen Liter einer zehnprocentigen Saccharose-Lösung, welcher ich sonst nichts Anderes, als 4*g* Pepton (0·4$^0/_0$) und circa 60 Tropfen einer normalen Lösung von PO_4Na_2H zusetzte. Die Lösung wurde unter Watteverschluss gut sterilisirt und sodann mit einigen Tropfen einer Reincultur von ***Bacillus viscosus sacchari*** versetzt. Nach Verlauf von 12 Stunden trat im Kolben die schleimige Gährung ein und binnen acht Tagen wurde die Flüssigkeit in einen dicken, weissen, kleister-

artigen Schleim umgewandelt. Der Schleim wurde mit Alkohol gefällt und auf dem Filter gesammelt. Vom Filter wurde derselbe in kochendes destillirtes Wasser gebracht, in dem er sich wieder kleisterartig vertheilte, woraus er wieder mit Alkohol gefällt und sodann abfiltrirt wurde. Dieser so gewonnene Schleim stellte eine weisse, elastische und fadenziehende Masse dar. Bei 100° C. getrocknet erhält man ihn als einen weissen, hyalinen und amorphen Körper. Im Wasser quillt er kleisterartig auf, gelöst werden jedoch nur ganz geringe Mengen (etwa 0·5 %), die wässerige Lösung davon ist indifferent gegen Lakmus und schmeckt fade.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wurde ein Theil des Schleimes bei 120° C. getrocknet und sonach der Elementar-Analyse unterzogen. Bei drei Verbrennungen lieferte der Schleim folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel
C =	43·89	43·99	44·30	44·04
H =	6·20	6·12	6·14	6·15
O =	49·91	40·89	49·44	49·74

Diese Zahlen entsprechen nahezu genau der Formel $C_6H_{10}O_5$, welche verlangt:

C = 44·43
H = 6·18
O = 49·39

Gegen verschiedene Reagentien zeigt dieser Schleim folgendes Verhalten:

Von Alkalien (KOH und NaOH) wird er unter Gelbfärbung gelöst. Er scheint mit denselben chemische Verbindungen einzugehen; denn wenn man eine solche Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich daraus ein weisser Niederschlag aus, welcher am Filter gesammelt ein schneeartig schuppiges, nicht zähes Aussehen besitzt. Wäscht man diesen Niederschlag mit verdünntem Alkohol gut aus, trocknet denselben und verbrennt ihn, so bleibt das betreffende Alkali als Asche zurück. Ein Beweis, dass es mit dem Schleim eine Verbindung eingegangen ist.

Mit Barytwasser gibt eine wässerige Lösung einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher zweifelsohne als eine Baryt-Verbindung des Schleimes anzusehen ist.

Basisch essigsaueres Blei bringt in halbwegs concentrirten Lösungen einen voluminösen Niederschlag hervor. Durch alkalische Kupferlösungen wird derselbe als hellblauer, sich zusammenballender Niederschlag gefällt.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Schleim in eine Art Zucker umgewandelt (Traubenzucker?), welcher die Fehling'sche Lösung reducirt. Sonst wird die Fehling'sche Lösung von ganz normalen Lösungen des Schleimes nicht reducirt, sondern sie verhält sich indifferent. Interessant ist das optische Drehungsvermögen des Schleimes. Behufs Bestimmung der specifischen Rotation habe ich eine unbestimmte Menge des Schleimes im kochenden destillirten Wasser, so viel es gehen konnte, zur Lösung gebracht und den nicht gelösten Theil abfiltrirt. Diese Lösung habe ich sodann mit dem Wild'schen Polarisirungs-Apparate in einem 10*cm* langen Polarisations-Rohre polarisirt und nebstdem mit Hilfe eines Piknometers das specifische Gewicht der Flüssigkeit und durch Abdampfen in einer Platinschale auf dem Wasserbade und nachheriges Trocknen bei 120° C. die procentische Menge des im Wasser gelösten Schleimes bestimmt. Das specifische Drehungsvermögen α wurde sodann nach der Formel berechnet:

$$\alpha_D = \frac{100 . a}{l . p . d}.$$

Wobei a den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel, l die Länge des Polarisations-Rohres, p den Procentgehalt und d das specifische Gewicht bedeutet. Ich fand als Durchschnittszahl bei zwei Polarisationen

$$\alpha_D = +195°.$$

In Salpetersäure, sowohl verdünnter als concentrirter, löst sich der Schleim sehr leicht auf. Bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei in grossen Mengen Stickstofftrioxyd; aber die Bildung einer Nitroverbindung habe ich dabei nicht beobachten können. Vielmehr entsteht dabei

Oxalsäure. Die Bildung der Schleimsäure bei Oxydation des Schleimes durch Salpetersäure konnte ich in keinem einzigen Falle beobachten. Jod hat keine Einwirkung auf denselben.

Interessant ist noch das nachstehende Verhalten dieses Schleimes:

Kocht man denselben mit Kali oder Natronlauge, so löst er sich unter Gelbfärbung auf und geht mit dem Alkali eine lösliche Verbindung ein, welche mit Alkohol als weisser feinschuppiger Niederschlag gefällt wird. Löst man diesen Niederschlag in kochendem Wasser auf und fällt ihn sodann mit Alkohol aus, so erhält man wieder einen weissen, klebrigen Körper, welcher dem ursprünglichen Schleime stark ähnlich ist. Auf Grund zweier Verbrennungen zeigt er eine chemische Zusammensetzung wie der erstere, nämlich $C_6H_{10}O_5$. Dieser Körper zeigt alle oben angeführten Reactionen des ersteren, mit Ausnahme einer, nämlich der ursprüngliche Schleim quillt im Wasser nur auf und ist wenig darin löslich, während dieser Schleim im Wasser leicht löslich ist. Es scheint daher der Schleim zwei Modificationen, nämlich eine in Wasser leicht und eine schwer (respective nicht) lösliche zu besitzen. Ein Verhalten, welches ähnlich sein dürfte jenem der Metarabinsäure zur Arabinsäure.

III.

In diesem Capitel erlaube ich mir die Resultate der vorher angeführten Versuche auf das kürzeste zusammenzufassen.

1. Unter „schleimiger Gährung“ versteht man jenen Vorgang, bei welchem unter gewissen Umständen Flüssigkeiten, welche Zucker (Saccharose, Glycose, Lactose u. s. w.), sowie auch Lösungen anderweitiger Kohlehydrate (Mannit, Stärke, Schleim), die die nöthige Menge von Eiweiss-Substanzen und Mineralstoffen (phosphorsaures Kali oder Natrium ist dabei unbedingt nothwendig) enthalten, in einen schleimigen Zustand übergehen. Nebst diesem Schleime, welcher ein Kohlehydrat von der Formel $C_6H_{10}O_5$ ist, tritt stets Mannit und Kohlensäure in grösseren oder geringeren Mengen auf. Nur bei der schleimigen Milch kann dies noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden.

2. Das zeitweise Auftreten von Milchsäure, Buttersäure und freiem Wasserstoffgas u. s. w. in schleimigen Flüssigkeiten hat



mit der schleimigen Gährung nichts zu thun. Dieselben sind auf andere parallel verlaufende Gährungsprocesse nicht reiner Culturen zurückzuführen.

3. Die schleimige Gährung wird durch Mikro-Organismen hervorgerufen. Dieselben gehören den Bacterien an. Gegenwärtig wird als Erreger der schleimigen Gährung der sogenannte *Micrococcus viscosus* angesehen. Dies ist jedoch unrichtig; denn der Pasteur'sche *Micrococcus viscosus*, wie derselbe zur Zeit beschrieben wird, existirt überhaupt nicht. Das Schleimigwerden kann ja nach der Qualität der zuckerhaltigen Flüssigkeit von mehreren, mindestens aber von drei specifischen, von einander gänzlich verschiedenen Mikro-Organismen verursacht werden. Auf dieselben werden wir späterhin zu sprechen kommen.

4. Die auf Zuckerrübenscheiben und auch im Zuckerrübensaft auftretenden und von *Leuconostoc mesenterioïdes* Prazmowsky, von *Ascococcus Billrothii* Cohn oder von *Bacillus Polymyxa* Prazmowsky hervorgerufenen Gallertbildungen knorpeliger Constistenz können, da hiebei eine Schleimbildung nicht auftritt, nicht als Erscheinungen der schleimigen Gährung angesehen werden.

5. Die kohlehydrathältigen Flüssigkeiten können nach der Natur ihres Schleimigwerdens in drei Gruppen eingetheilt werden, und zwar:

a) Zur ersten Gruppe gehören alle saccharosehältigen Flüssigkeiten, so lange sie eine neutrale oder schwach-alkalische Reaction besitzen. Dabei müssen sie stets Eiweissstoffe und Salze in einer bestimmten Menge enthalten. Hieher gehören: Lösungen von Saccharose mit Eiweisssubstanzen und Mineralstoffen. Abkochungen von Gerste, Reis, Weizen u. s. w., denen Saccharose zugesetzt worden ist. Ferner der Saft der Möhren, Zuckerrüben, Zwiebeln u. dgl. Das in schleimige Gährung übergehende Kohlehydrat ist hiebei die Saccharose. In diesen Lösungen wird das Schleimigwerden durch den *Bacillus viscosus sacchari* Kramer verursacht.

b) Zur zweiten Gruppe gehören saure, die nöthigen Eiweiss- und Mineralsubstanzen enthaltende Glykose - Lösungen. Als Haupt-Repräsentant dieser Gruppe ist der Wein anzusehen. Das Schleimig- oder Zähewerden dieser Flüssigkeiten

wird durch den *Bacillus viscosus vini* Kramer hervorgerufen.

c) Zur dritten Gruppe sind neutrale, schwach alkalische oder sehr schwach sauere, die nöthigen Eiweiss- und Mineral-Substanzen enthaltenden Lösungen des Milchzuckers zu rechnen. Als Haupt-Repräsentant dieser Flüssigkeiten ist die Milch zu betrachten. Nach Schmidt-Mülheim gehören auch Mannitlösungen hieher. Dieses Schleimigwerden muss ein ganz specifischer Mikro-Organismus verursachen; denn keiner von den Vorigen kann weder in Milchzucker- und Mannit-Lösungen, noch in der Milch die schleimige Gährung hervorrufen. Denselben habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu studiren. Nach Schmidt-Mülheim soll es ein Coccus sein von 1 μ Durchmesser. Auch soll sich bei der schleimigen Milch nach Schmidt-Mülheim nur Schleim ohne Mannit und CO_2 bilden.

6. Der *Bacillus viscosus sacchari* Kramer bildet 1 μ dicke und 2·5 bis 4 μ lange, an den Ecken schwach abgerundete Stäbchen, die oft Ketten zu 50 Gliedern aufweisen. Derselbe zeigt keine Eigenbewegung, sondern nur die sogenannte Brown'sche Molecularbewegung. Auf Möhrenscheiben entwickelt er sich zu einem hyalinen Schleim, auf Kartoffeln zu einem schmutzig weissen, zähen Beschlag. Auf Agar und Gelatine bei Zusatz von Saccharose bildet er auf Platten weissliche, länglichrunde Colonien. Gelatine verflüssigt er. In Stichculturen bildet er dem Stichcanale entlang flockige Ballen. Sein Temperatur-Optimum dürfte bei 22° C. liegen. Er vermehrt sich nur auf neutralen oder schwach alkalischen Nährböden, auf saueren absolut nicht.

7. Der *Bacillus viscosus vini* Kramer bildet 0·6 bis 0·8 μ dicke und 2 bis 6 μ lange Stäbchen und sehr oft bis zu 14 μ lange Scheinfäden. Er scheint auch Arthrosporen zu entwickeln. Er gehört zu den anaëroben Bacterien, während der vorhergehende facultativ aërob ist. Er kommt absolut nur auf saueren Nährböden vor. Auf festen Nährböden ist es mir noch nicht gelungen, denselben zu züchten, sondern nur in Wein oder sauerer Glykose-Lösung.

8. In der Milch soll nach Schmidt-Mülheim ein Coccus von 1 μ Durchmesser die schleimige Gährung verursachen. Näheres ist über denselben noch nichts bekannt.

9. Der bei dieser Gährung gebildete Schleim ist nicht als ein Product der Gährung der Nährlösung, sondern als ein Product der Assimilation des Gährungserregers anzusehen, und zwar dürfte der Schleim als nichts Anderes als gequollene, respective in Schleim umgewandelte äussere Membranschichten aufzufassen sein. Mannit und CO_2 sind als Gährungsproducte, respective als Producte der innern Athmung aufzufassen.

10. Der bei der schleimigen Gährung sich bildende Mannit ist nicht als ein primäres, sondern als ein secundäres Product der inneren Athmung der obangeführten Bacterien anzusehen. Als primäre Producte sind die Kohlensäure und der Wasserstoff zu betrachten, welcher sich im *stastu nascendi* mit der vorhandenen Glykose zu Mannit verbindet.

11. Der Schleim ist nicht etwa ein Gummi, sondern ein Kohlehydrat von der Formel $C_6 H_{10} O_5$ und dürfte metamorphosirte Cellulose sein. Derselbe wird durch Alkohol aus den zähen Flüssigkeiten herausgefällt. Er stellt eine weisse, amorphe, fadenziehende Substanz dar, die sich in Wasser nicht löst, sondern nur quillt. Mit Jod wird er nicht gefärbt. Von Alkalien (KOH und NaOH) wird er unter Gelbfärbung gelöst und geht mit denselben chemische Verbindungen ein; diese Verbindungen werden von Alhohol als ein weisser, feinschuppiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird von Barytwasser wie auch von basisch-essigsauerem Blei gefällt. Sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = + 195°$.

Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch anaërobe Spaltpilze

von

M. Nencki.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

I. Die aromatischen Spaltungsproducte.

Seit meinen, im Jahre 1876[1] publicirten Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pankreas sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete durch die Arbeiten von Gautier in Frankreich, Baumann, Salkowski und Brieger in Deutschland sehr umfangreich geworden. Briegers verdienstvolle Arbeiten haben gezeigt, wie zahlreich und mannigfaltig die basischen Fäulnissproducte sind, und namentlich dass durch besondere Spaltpilzspecies, wie z. B. die Tetanus- und Typhusbacillen ihnen eigenthümliche, giftige Toxine gebildet werden.

Ich habe mit grossem Interesse jede auf diesem Gebiete neu aufgefundene Thatsache verfolgt, obgleich durch die Arbeiten über die physiologische Oxydation, die Anaërobiose und namentlich über den Blutfarbstoff in Anspruch genommen, ich mich in den letzten Jahren an diesen Untersuchungen weniger, als ich gewünscht hätte, betheiligen konnte. Erst nach Feststellung der Zusammensetzung des Hämatoporphyrins haben wir im vergangenen Jahre diese Untersuchungen wieder aufgenommen und es sollen die erhaltenen Resultate der Gegenstand der folgenden Mittheilungen sein.

---

[1] Bern 1876 im Verlag von Dalp.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Gährungschemie datirt, seit durch die Ausbildung der bacteriologischen Methoden es keine grosse Schwierigkeit hat eine bestimmte Pilzspecies in Reincultur zu erhalten. Den besten Beweis dafür werden die Resultate der vorliegenden Untersuchung abgeben.

Gemeinschaftlich mit Dr. V. Bovet habe ich die Zersetzung des Serumeiweisses durch drei anaërobiotische Bacillenarten, nämlich den Bacillus liquefaciens magnus, den Bacillus spinosus und die Rauschbrandbacillen studirt. Die Reinculturen der zwei ersten, nicht pathogenen Arten hat uns der Entdecker derselben, Herr Dr. Carl Lüderitz[1] in Berlin, bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Die Reinculturen des Rauschbrandes haben wir uns selber hergestellt. Rauschbrand (Charbon emphysémateux du boeuf, charbon symptomatique, emphysema infectiosum) gehört in der Schweiz und speciell im Berner Oberland zu den häufigsten und gefährlichsten Infectionskrankheiten des Rindes. So sind im Canton Bern vor der Einführung der Schutzimpfung im Jahre 1884, 815 Stück an Rauschbrand und nur 73 Stück an Milzbrand umgestanden.[2] Wir verdanken unsern Impfstoff Herrn Dr. Hess, Professor an der Veterinärschule hierselbst. Es ist dies die bei 35° eingetrocknete und pulverisirte seröse Flüssigkeit des Tumors eines an Rauschbrand verendeten Rindes. Dieses Pulver behält länger als ein Jahr seine Virulenz, wenn es nur mit etwas Säure und Zucker einem Thiere injicirt wird.[3] Wir benutzten zu unseren Versuchen Meerschweinchen, die besonders dafür empfänglich sind. Etwa 0·1 *g* des Pulvers wurden in 3 cm^3 50% Traubenzuckerlösung eingeweicht und mit einem Tropfen Milchsäure versetzt. Meistentheils injicirten wir eine Pravaz'sche Spritze von dieser Flüssigkeit in die Hinterbacke, worauf die Thiere ausnahmslos in 18—24 Stunden am typischen Rauschbrand zu Grunde gingen. Kurz vor dem Tode wurden den erkrankten Meerschweinchen die Haare auf der Geschwulst abrasirt, die Stelle mit Sublimat abgewaschen, unter antiseptischen

[1] Zeitschrift für Hygiene von Koch und Flügge, 5. Bd., S. 141, 1888.

[2] E. Hess. Thiermedicinische Vorträge. Herausgegeben von Dr. S. Schneidemühle in Halle a. d. S., Bd. 1, Heft 4.

[3] Vergl. hierüber Arloing et Cornevin C. r. T.103., p. 1078.

Cautelen incidirt und etwas von der serösen Flüssigkeit aus dem Tumor in capillare Gläschen eingesogen. Mit dieser Flüssigkeit wurde sofort Nährgelatine und Agar geimpft, die geimpfte Nährlösung nach Esmarch ausgerollt und nach dem Erstarren mit einer Schicht Nährgelatine oder flüssigem Parafin bedeckt. Der Wattepfropf wurde noch mit einer Kautschukkappe geschlossen. Enthält das Agar etwa $3^0/_0$ Glycerin, so wachsen bei Bruttemperatur am zweiten und dritten Tage die einzelnen Colonien heraus, aus welchem dann leicht durch Übertragung Reincultur der Stäbchen erhalten werden kann. Auch bei der Nährgelatine ist Glycerinzusatz für das Wachsthum sehr förderlich. Da die Röhrchen jedoch nicht bei Bruttemperatur gehalten werden können, so sind die ersten Colonien erst am vierten und achten Tage sichtbar. Es ist dies — die sogenannte hohe Cultur — die bequemste Art Anaëroben zu züchten. Der Sauerstoffausschluss ist kein vollständiger, aber die im Nährboden gelösten Spuren hindern das Wachsthum nicht. Anfangs haben wir die nach Esmarch ausgerollten Röhrchen mit Wasserstoff gefüllt, oder auch durch ein angeschmolzenes T-Rohr, das alkalisches Pyrogallol enthielt, die Culturröhrchen völlig sauerstoffrei gehalten. Die Herstellung derselben ist aber immer zeitraubend und umständlich. Die nach der vierten oder fünften Übertragung erhaltenen reinen Rauschbrandbacillen üben keine pathogene Wirkung mehr auf Meerschweinchen aus, verflüssigen aber rasch Gelatine und zersetzen Eiweiss unter Bildung weiter unten zu beschreibender Producte.

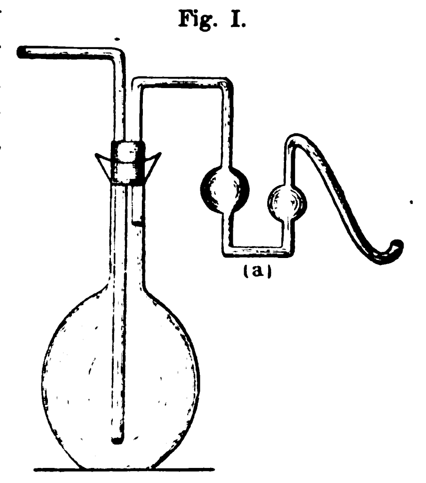
Dass die Rauschbrandbacillen und die des malignen Oedems (B. de la septicémie gangréneuse) Eiweiss zersetzen, hat schon S. Arloing[1] gesehen, jedoch die entstandenen Spaltungsproducte nicht untersucht und nur die dabei auftretenden Gase analysirt. Herr Dr. Bovet wird auf die Gasanalysen Arloing's später noch einmal zurückkommen.

Um die Spaltungsproducte der Eiweisstoffe durch anaërobe Mikroben zu untersuchen, habe ich folgenden Weg eingeschlagen: In Kolben von 4—10 *l* Inhalt wurde käufliches Serumeiweiss mit Wasser übergossen, sodann mit einem festen Wattepfropf

[1] Compt. rend. T. 103, p. 1268, 1886.

verschlossen und in einem Dampfapparat viermal jeden zweiten Tag $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang auf 100° erhitzt. Es ist dies eine discontinuirliche Sterilisation bei 100°, wodurch auch Spaltpilze, die höhere Temperaturen vertragen, wie z. B. der Bacillus thermophilus von Miquel abgetödtet werden mussten. Die so behandelten Kolben bleiben in der That auch Monate lang steril. Die Kolben wurden jetzt mit passenden, doppelt durchbohrten und mitGaszuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen verschlossen. Das Ableitungsrohr hatte die nebenstehend abgebildete Form. (Siehe Fig. I*a*). In die Biegung *(a)* wurde etwas Quecksilber als Sperrflüssigkeit eingebracht und darauf etwas (2%) Sublimatlösung gegossen. Sowohl die Glasröhren, wie der Kautschukstopfen wurden vorher durch heisse Sublimatlösung desinficirt. Jetzt wurde der Kolbeninhalt mit der im Reagenzröhrchen befindlichen Reincultur geimpft und die Luft aus dem Kolben durch Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure vollständig verdrängt. Für das Wachsthum der Anaëroben scheinen die beiden ersten Gase günstiger zu sein. Kohlensäure hat den Übelstand der Löslichkeit in Wasser und namentlich in dem alkalischen Serumeiweiss; wesshalb wir bei unseren Versuchen das Alkali durch vorherigen Zusatz von Essigsäure abstumpften. Auch hat Kohlensäure auf das Wachsthum der Pilze eine verzögernde Wirkung, doch trat bei der Bruttemperatur bei allen von uns untersuchten anaërobiotischen Arten Gährung ein, vorausgesetzt, dass der Nährboden für die betreffende Pilzart geeignet war.

Fig. I.



Da Kohlensäure am leichtesten erhältlich ist — wir entwickelten sie aus gepulvertem geschlemmtem Kalkcarbonat — so wurden die meisten unserer Versuche in Kohlensäureatmosphäre angestellt. Für die Darstellung von völlig reinem Stickstoff habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen, das sich als praktisch

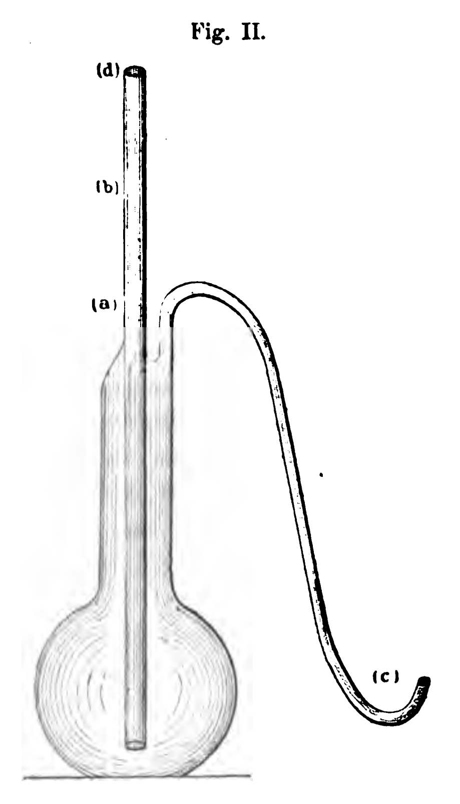
im Laboratorium seither bewährte: Atmosphärische Luft wurde zunächst durch einen grösseren Ballon geleitet, in welchem sich alkalisches Pyrogallol befand und zwar im Verhältniss von 2·5 *g* Pyrogallol auf 1 *l* 6 % Kalilauge. Es ist dies nach Weil und Zeitler[1] für die Absorption des Sauerstoffes die günstigste Concentration. Hierauf passirt die Luft ein in einem Verbrennungsofen befindliches an beiden Enden offenes Rohr, das ganz mit metallischem, grobkörnigem Kupfer gefüllt ist. Es ist nöthig das Rohr in starkem Glühen zu erhalten. Nach etwa einhalbstündigem Durchleiten ist das austretende Gas völlig sauerstofffrei. Man lässt das austretende Gas durch eine im Liebig'schen Kugelapparat befindliche Pyrogallollösung passiren. Ist auch hieraus alle Luft verdrängt, so wird in den Kugelapparat ausgekochte Kalilauge eingesogen. Tritt keine Bräunung ein, so wird das Gas durch die Nährlösung durchgeleitet. Nach etwa einstündigem Durchleiten ist aller Sauerstoff verdrängt und das austretende Gas bräunt alkalisches Pyrogallol nicht mehr. Das Kupfer im Rohr reicht hin, um aus 3—4 Kolben den Sauerstoff zu verdrängen. Um das entstandene Kupferoxyd wieder zu reduciren, wurde es in einem Tiegel wie bei Elementaranalysen zum Glühen erhitzt und noch glühend in, in einer Porzellanschale befindlichen Alkohol hineingeschüttet. Es ist hierbei bei einiger Vorsicht keine Gefahr vorhanden. Das erhaltene metallische Kupferpulver wird auf Fliesspapier an der Luft getrocknet und kann von Neuem benutzt werden.

In Fällen, wo ich die Gase analysiren wollte, habe ich mit Vortheil den nebenbei abgebildeten Kolben benutzt. (Siehe Fig. II.) Durch das etwa 8 *mm* weite Rohr *(a)* von leicht schmelzbarem Glase können nicht allein Flüssigkeiten, sondern auch gröbere Partikel, wie z. B. die des käuflichen Serumeiweisses leicht eingebracht werden. Der Kolben sammt Inhalt wird bei 100° discontinuirlich sterilisirt, durch das Rohr *(a)* die Impfflüssigkeit eingegossen, dann das Rohr bei *(b)* rechtwinklig umgebogen, etwas verjüngt ausgezogen und hierauf, während das Ende *(c)* in eine mit Quecksilber gefüllte Schale taucht, die Luft durch Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff verdrängt. Hat man sich

[1] Ann. Chem. Pharm., Bd. 205, S. 263, 1880.

überzeugt, dass die Luft völlig ausgetrieben ist, so wird das Rohr an der verjüngten Stelle noch während des Durchleitens des Gases zugeschmolzen. Auf die Weise ist jeder Kautschukverschluss und die dadurch bedingten Diffusionsfehler vermieden. Gewöhnlich liess ich die geimpften Kolben 2—3 Wochen bei der Bruttemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Eiweiss bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Am zweiten bis

Fig. II.



dritten Tage wird durch die ersten Gasblasen die beginnende Zersetzung angezeigt. Die stärkste Gasentwicklung findet am fünften bis achten Tage statt, von da ab lässt sie allmählig nach, ohne jedoch auch nach vier Wochen gänzlich aufzuhören. Das von Kali nicht absorbirte Gas besteht nur aus Wasserstoff. Weder durch den Rauschbrandbacillus, noch durch B. liquefaciens magnus oder spinosus wird aus Serumeiweiss Grubengas entwickelt.

Die Verarbeitung der vergährten Flüssigkeit[1] geschah in folgender und zwar in allen Versuchen gleicher Weise, nachdem ich gesehen habe, dass wenigstens, was die mit Wasserdämpfen flüchtigen und die aromatischen Producte betrifft, durch alle die drei untersuchten Pilzarten die gleichen Substanzen entstehen.

Nach Öffnen des Kolbens wurde zuerst die Flüssigkeit bezüglich der Reinheit der ausgesäten Mikroben mikroskopisch untersucht und Übertragungen auf Nähragar und Nährgelatine gemacht. Ausser beweglichen Bacillen waren in den vergährten Flüssigkeiten stets sporenhaltige und auch freie Sporen in Menge vorhanden. Der Kolbeninhalt wurde dann in einer tubulirten Retorte mit krystallisirter Oxalsäure — auf je 50 *g* trockenen Eiweisses 20 *g* der Säure — versetzt und destillirt. In das Destillat gehen über ausser den später zu beschreibenden gasförmigen Producten noch die flüchtigen Fettsäuren bis zur Capronsäure inclusive. Dagegen finden sich darin weder Phenol noch Indol oder Skatol. Auch enthalten die Destillate keine Alkohole der Fettreihe. Als ich ein Destillat, herrührend von 150 *g* zersetzten Eiweisses, mit Soda neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt habe, hinterliess der bei gelinder Wärme abdestillirte Äther einen geringen flüssigen Rückstand, der keines von den aromatischen

---

[1] Meinen früheren Auseinandersetzungen entsprechend (siehe Archiv für experiment. Pathol. von Naunyn und Schmiedeberg, Bd. 21, S. 299 und ff., „die Anaërobiose und die Gährungen“ von M. Nencki), bezeichne ich jede Zersetzung organischer, also auch stickstoffhaltiger Substanzen durch Anaëroben mit dem Worte Gährung. Gährung ist Leben ohne atmosphärischen Sauerstoff, gleichgiltig ob vorwiegend in stickstofffreien oder stickstoffhaltigen Nährmedien. Viele Spaltpilze haben die Fähigkeit sowohl Kohlehydrate und sonstige stickstoffreie, als auch Eiweiss- und andere stickstoffhaltige Substanzen bei Luftausschluss zu zersetzen. Der Name Fäulniss, worunter im gewöhnlichen Leben Zersetzung organischer Substanzen unter Bildung übelriechender Producte verstanden wird, sollte aus der Terminologie der Gährungschemie ganz verschwinden. Ob etwas angenehm oder schlecht riecht, ist für das Wesen der Gährungen nebensächlich. Die sogenannten Gährungen durch Oxydation, wie z. B. die Bildung der Essigsäure aus Alkohol durch Spaltpilze sind daher sensu strictiori keine Gährungen mehr. Die Zersetzungen organischer Substanzen durch Pilze mittelst atmosphärischen Sauerstoffes würde man passend mit dem Worte „Verwesung“ bezeichnen.

flüchtigen Producten enthielt, aus welchem aber nach Zusatz von Pottasche einige Cubikcentimeter einer leicht beweglichen, oben aufschwimmenden Flüssigkeit sich abschieden, die sowohl durch den Siedepunkt, als auch die Dampfdichte als Äthylalkohol sich auswiesen. Ich hielt mit Rücksicht auf die kürzlich publicirten Versuche von Vitali[1] den erhaltenen Alkohol für ein Spaltungsproduct aus dem Eiweiss, überzeugte mich aber bald, dass dies ein Irrthum war, indem der zur Extraction verwendete Äther Alkohol enthielt, und als ich bei Wiederholung des Versuches ein Destillat von vergährtem Eiweiss durch Rauschbrandbacillen statt mit Äther mit vollständig alkoholfreiem Schwefelkohlenstoff extrahirte, fehlte der Alkohol gänzlich.

Nachdem zur Entfernung der flüchtigen Producte der Retorteninhalt auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt war, wurde er noch heiss filtrirt und auf flachen Schalen auf dem Wasserbade bis zum starken Syrup und beginnender Krystallisation der Oxalsäure eingedampft. Ausser der Oxalsäure scheiden sich hier beim Erkalten noch die oxalsauren Alkalien und etwas Leucin ab. Die syrupige Masse wird dann in Flaschen gebracht und mit Äther drei bis viermal ausgeschüttelt. Der in Äther unlösliche Rückstand enthält ausser den genannten Stoffen noch Peptone und basische Producte an Oxalsäure gebunden. Aus dem ätherischen Auszug scheidet sich nach Abdestilliren des Äthers und Zusatz von Wasser eine schwere, darin untersinkende gelbliche Flüssigkeit, welche ausser geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren die drei folgenden aromatischen Säuren enthält: 1. die Phenylpropionsäure, 2. die Paraoxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure) und 3. die Skatolessigsäure. Es sind diese drei Säuren allein, welche aus dem vergährten Eiweiss in den Äther übergehen. Bei vielfacher Wiederholung dieser Versuche, wobei mehr als 100 *l* der Eiweisslösung verarbeitet wurden, habe ich stets nur diese drei Säuren erhalten. Ihre Menge ist je nach der Dauer, sowie der angewendeten Pilzart verschieden. Die grösste Menge der Skatolessigsäure wird nach drei- bis vierwöchentlicher Gährung des Eiweisses mit Rauschbrandbacillen erhalten. Bei Anwendung des

[1] Maly's Jahresbericht für 1887, S. 4.



B. liquefaciens magnus oder spinosus war ihre Menge stets geringer. Nach achttägiger Digestion von Eiweiss mit B. liquefaciens magnus in Stickstoffatmosphäre erhielt ich z. B. aus 150 *g* Eiweiss, 0·6 *g* analytisch reine Phenylpropionsäure, 0·34 *g* ebensolche Paraoxyphenylpropionsäure und keine Skatolessigsäure. Sie entsteht hier erst nach zwei bis drei Wochen. Die Trennung und Reindarstellung dieser drei Säuren ist ziemlich schwierig und mit Verlusten verbunden. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren:

Die Ätherauszüge von $^1/_2$—1 *kg* zersetzten Eiweisses werden mit überhitztem Dampf destillirt, so lange bis das Destillat noch sauer reagirt. Es verflüchtigen sich hier die Fettsäuren und die Phenylpropionsäure, während die Hydroparacumarsäure und die Skatolessigsäure als öliger Rückstand hinterbleiben. Dieser Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Das warme Filtrat wird beim Erkalten trüb, indem sich zunächst ein Harz ausscheidet, wovon abfiltrirt wird und nöthigenfalls diese Operation mehrmals wiederholt, bis das Filtrat beim Erkalten klar bleibt. Man kühlt jetzt in Eiswasser ab, worauf sich nach einigen Stunden die Skatolessigsäure in Prismen oder unregelmässig gezackten sechsseitigen Tafeln, die dem salpetersauren Harnstoff ähnlich sind, ausscheidet. Beim Einengen der Mutterlauge scheidet sich noch mehr davon ab, während die letzte Krystallisation aus der im Wasser leicht löslichen Hydroparacumarsäure besteht.

Die Skatolessigsäure

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix}\right\rangle C - CH_2 - CO_2H,$$

die bisher weder synthetisch, noch als Spaltungsproduct des Eiweisses dargestellt worden ist, ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heissem, wie überhaupt ihre Löslichkeit in Wasser eine grössere ist, als wie die der Skatolcarbonsäure, von welcher letzteren mir Herr Professor Salkowski ein Muster zum Vergleich freundlichst übersandte. In Alkohol und Äther ist sie

sehr leicht löslich, ebenso in verdünnter Essigsäure. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 134° (uncorrigirt). Als eine grössere Partie im Reagenzröhrchen auf 200° erhitzt wurde, blieb die Substanz unverändert. Sie erstarrte beim Erkalten krystallinisch und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden; allerdings enthielt die Lösung offenbar auch Spuren von Skatol, da nach Zusatz von Salzsäure und Pikrinsäure sich einige rothe Kryställchen der Skatol-Pikrinsäureverbindung absetzten. Erst als die Säure zum Sieden erhitzt wurde, bräunte sie sich und es trat deutlich der Geruch nach Skatol auf, das durch Ausziehen der Masse mit heissem Wasser und Fällen mit Pikrinsäure leicht nachweisbar war.

Das aus heissem Wasser noch einmal umkrystallisirte und über SO_4H_2 getrocknete Präparat ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2133 *g* gaben 0·5475 *g* CO_2 und 0·117 *g* H_2O oder 70·00% C und 6·09% H.

0·2021 *g* gaben im Zulkowski'schen Apparate 13·8 *cm*³ N gas bei 15·8° T und 700 *mm* Bst. = 7·34% N.

0·2019 *g* von einer andern Darstellung herrührend, gaben 0·5200 *g* CO_2 und 0·1068 *g* H_2O oder 69·74% C und 5·87% H.

0·1627 gaben 10·8 *cm*³ N gas bei 17° T und 717 *mm* Bst. = 7·27 % N.

Versuch		Die Formel $C_{11}H_{11}NO_2$ verlangt
C ... 70·00	und 69·74%	C ... 69·84%
H ... 6·09	„ 5·87 „	H ... 5·87 „
N ... 7·34	„ 7·27 „	N ... 7·40 „

Als die empfindlichste Reaction auf Skatolcarbonsäure beschreibt Salkowski die folgende:[1] Man versetzt eine Lösung von 1 : 10,000 mit einigen Tropfen Salzsäure, dann mit 2—3 Tropfen einer ganz dünnen Eisenchloridlösung und erhitzt. Es färbt sich dann die Mischung noch vor dem Sieden intensiv violett. Lösungen von 1 : 100000 zeigten die Reaction noch sehr ausgeprägt und unverkennbar, nur muss der Eisenchloridzusatz noch geringer gewählt werden. Macht man die Reaction mit

[1] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 9, S. 25.

stärkeren Lösungen (1 : 1000), so tritt eine intensive Kirschfarbe auf; der Salzsäurezusatz muss hierbei etwas grösser gewählt werden, ebenso der Zusatz von Eisenchlorid.

Eine wässerige Lösung der Skatolessigsäure gibt mit Eisenchlorid eine weissliche Trübung. Beim Erwärmen wird die Trübung ziegelroth, und beim Erkalten bildet sich ein ziegelrother Niederschlag. Werden concentrirtere Lösungen angewendet, so färbt sich die Lösung feuerroth bis kirschroth.

Ein viel besseres Reagens auf die Skatolessigsäure, das mir zu ihrer Auffindung sehr nützlich war und auch zur quantitativen Bestimmung derselben benutzt werden kann, ist das salpetrigsaure Kali. Versetzt man eine Lösung, die Skatolessigsäure enthält, mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali und säuert mit etwas Essigsäure an, so bildet sich in wenigen Augenblicken ein Magma von feinen gelben Krystallnadeln der Nitrosoverbindung. Ich habe diese Reaction zuerst gelegentlich einer Untersuchung, die Herr Dr. Kerry aus Wien in meinem Laboratorium über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems angefangen hat, und die er in Wien weiter fortsetzen wollte, aufgefunden. Die Nitrososkatolessigsäure ist in Wasser unlöslich. Aus reiner Skatolessigsäure wird sie am zweckmässigsten so dargestellt, dass die letztere in essigsäurehaltigem Wasser gelöst und unter Kühlung in Eiswasser mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali im Überschusse unter Umrühren versetzt wird. Der sofort entstandene Krystallbrei wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen und zunächst auf Fliesspapier, sodann über SO_4H_2 getrocknet. Die Verbrennungen, namentlich die Stickstoffbestimmung, da der Körper beim Erhitzen verpufft, müssen vorsichtig ausgeführt werden. Gegen Ende, um den letzten Rest des Stickstoffes auszutreiben, ist es nothwendig stark zu glühen. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel

$$C_9H_7N(NO)CH_2CO_2H$$

überein.

0·2087 *g* gaben 24·2 *cm*³ N gas bei 16° T und 706 *mm* Bst. oder 12·51 % N.

0·2156 *g* gaben 0·4804 *g* CO_2 und 0·0972 *g* H_2O = 60·75% C und 5·00% H.

0·2343 g gaben 0·5208 g CO_2 und 0·1012 g H_2O = 60·61% C und 4·79% H.

Versuch	Die Formel $C_9H_7N(NO)CH_2CO_2H$ verlangt
C ... 60·75 und 60·61%	C ... 60·55%
H ... 5·00 „ 4·79 „	H ... 4·59 „
N ... 12·51%	N ... 12·84 „

Die Nitrososkatolessigsäur e ist leicht zersetzbar, wesshalb sie auch aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, nicht umkrystallisirt werden konnte. In Äther ist sie ebenfalls leicht löslich, weniger in Ligroin. Von Alkalien wird sie leicht gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt. Allem Anscheine nach findet auch hierbei eine partielle Zersetzung statt. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 135° unter Gasentwickelung. In Phenol gelöst, gibt sie nach Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen einen braunrothen Farbstoff, der sich in Alkalien mit schön blauer Farbe löst, ein Beweis dass der Körper wirklich eine Nitroso- und nicht Isonitrosoverbindung ist. Auch die Skatolcarbonsäure gibt mit Essigsäure und salpetrigsaurem Kalium eine in haarfeinen gelben Nadeln krystallisirende Nitrosoverbindung, die sich nur etwas langsamer, als die Nitrososkatolessigsäure ausscheidet. Ich habe den Körper nicht analysirt und constatirte nur, dass er ebenfalls die Liebermann'sche Reaction gibt.

Um die Phenylpropionsäure von den flüchtigen Fettsäuren zu trennen, werden die mit Wasserdämpfen übergegangenen Säuren mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure (im Verhältnis von 1 : 2) angesäuert und mit Äther extrahirt. Zur Reindarstellung der Phenylpropionsäure habe ich mich hier wie schon früher des schön krystallisirenden, in verdünntem Alkohol schwer löslichen Zinksalzes bedient. Der nach Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde mit etwa dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade so lange Alkohol zugesetzt, bis die anfänglich ölig abgeschiedene Säure wieder in Lösung geht. Man setzt jetzt Zinkoxydhydrat im Überschusse zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Das beim Erkalten aus-

krystallisirte Salz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz enthält Krystallwasser, das es aber vollständig beim Trocknen im Exsiccator über SO_4H_2 verliert. Ein so aus einer Rauschbrandcultur erhaltenes Zinksalz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2632 *g* des Salzes im offenen Rohre verbrannt gaben 0·574 *g* CO_2, 0·1206 *g* H_2O und 0·058 *g* ZnO oder in Procenten 59.4% C, 5·09% H und 17·68% Zn. Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Zn$ verlangt: C 59·5% H 4·96% und Zn 17·4%.

Die aus einer Cultur von B. liquefaciens magnus aus dem Zinksalze abgeschiedene freie Säure — Schmelzpunkt 47·5° — ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·204 *g* gaben 0·5399 *g* CO_2 und 0·1267 *g* H_2O = 72·17% C und 6·90% H.

Die aus der Cultur von B. spinosus ebenso erhaltene Säure — Schmelzpunkt 47° — ergab folgende Zahlen:

0·2387 *g* gaben 0·6304 *g* CO_2 und 0·1510 *g* H_2O oder 72·02% C und 7·02% H. Die Formel der Phenylpropionsäure = $C_9H_{10}O_2$ verlangt 72·0% C und 6·66% H.

Die Phenylpropionsäure bildet den Hauptbestandtheil der in Ätherextract übergehenden aromatischen Säuren. Ich muss jedoch genaue quantitative Angaben hierüber einer späteren Untersuchung vorbehalten. Anfangs suchte ich die aromatischen Säuren statt sie durch Destillation im Dampfstrome zu trennen, durch fractionirte Krystallisation der Zinksalze zu isoliren. Es gelingt dies mit der Phenylpropionsäure und Hydroparacumarsäure. Das Zinksalz der Skatolessigsäure ist in verdünntem Alkohol leichter löslich, als das der Phenylpropionsäure. Eine vollständige Trennung der beiden Säuren ist aber auf diesem Wege nicht möglich. Es gelingt wohl als erste Krystallisation reines phenylpropionsaures Zink zu erhalten. Die späteren Krystallisationen aber bestehen stets aus einem Gemenge der beiden Salze im wechselnden Verhältniss. Vortheilthafter ist es aber auf diese Weise die Hydroparacumarsäure zu isoliren. Die durch Zersetzen der Zinksalze abgeschiedenen öligen Säuren werden abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt.

Aus der eingeengten Lauge krystallisirt die Hydroparacumarsäure leicht aus und es bedarf nur eines einmaligen Umkrystallisirens um sie rein zu erhalten. Beim Destilliren im Dampfstrome hinterbleibt als nicht flüchtig neben der Skatolessigsäure auch die Hydroparacumarsäure. Sie ist aber durch das lange Erhitzen zum Theil verharzt und nur schwer oder gar nicht zum Krystallisiren zu bringen. Ein auf obige Weise aus Rauschbrandcultur erhaltenes Präparat ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2641 *g* der Substanz gaben 0·6293 *g* CO_2 und 0·145 *g* H_2O oder 64·98% C und 6·1% H. Die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2-CH_2-CO_2H\end{cases}$$

verlangt 65·06% C und 6·02% H.

Der Schmelzpunkt des analysirten Präparates lag bei 125°.

Auf gleiche Weise habe ich auch aus den Culturen des B. liquefaciens magnus und B. spinosus die Paraoxyphenylpropionsäure in reinem Zustande dargestellt, doch begnügte ich mich hier mit der Schmelzpunktbestimmung und der Reaction mit dem Millon'schen Reagens. Die Gegenwart der Oxyphenylpropionsäure war übrigens auch durch die Rothfärbung mit salpetrigsaurem Kali stets zu erkennen. Während die Phenylpropionsäure mit diesem Reagens keinen Niederschlag oder Färbung gibt, die Skatolsäuren in ihre krystallinische, rein gelbe, in Wasser unlösliche Nitrosoverbindung verwandelt werden, sind es nur die Oxysäuren, welche sich damit roth färben. Hervorheben will ich, dass ausser den drei genannten Säuren, ich weder die Phenylessigsäure, noch die Benzoësäure und die respectiven hydroxylirten Säuren in dem Ätherextracte auffinden konnte, obgleich ich besonders darauf geachtet habe. Diese Thatsache ist sowohl für die Kenntniss der anaërobiotischen Gährung, als wie auch des Eiweissmolekül's von hohem Interesse. Alle Forscher, die sich in den letzten Jahren mit der Eiweisschemie beschäftigt haben, sind darüber einig, dass ausser der hydroxylirten Phenylamidopropionsäure — dem Tyrosin — in dem Eiweissmolekül noch

die Phenylamidopropionsäure enthalten sei. So äussert sich z. B. E. Schulze,[1] welcher zuerst die Phenylamidopropionsäure unter den Producten der Eiweisszersetzung aufgefunden hat, „es sei höchst unwahrscheinlich, dass diese Säure sich aus dem Tyrosin gebildet habe, man wird vielmehr anzunehmen haben, dass sie aus einer im Eiweissmolekül vorhandenen Atomgruppe hervorgegangen ist.“ Auch Salkowski l. c. S. 510, acceptirt die Anschauung, dass im Eiweiss präformirte Phenylamidosäure einen grösseren Antheil an den durch Spaltung entstehenden flüchtigen aromatischen Säuren habe, als das Tyrosin. Auf Grund der mitgetheilten Resultate bin ich in Übereinstimmung mit Salkowski (vergl. dessen „Lehre vom Harn“ S. 26.) der Ansicht, dass in dem Eiweissmolekül nicht zwei, sondern drei aromatische Gruppen, und zwar das Tyrosin, die Phenylamidopropionsäure und die Skatolamidoessigsäure präformirt sind. Bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweisses, wo die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ausgeschlossen ist, findet nur durch den nascirenden Wasserstoff die Umwandlung der drei im Eiweissmolekül enthaltenen Amidosäuren in Ammoniak und die respective stickstoffreie Säure statt. Baumann[2] fand, dass Tyrosin mit faulendem Pankreas in offenem Gefässe bei Bruttemperatur digerirt, in Ammoniak und Oxyphenylpropionsäure zerfällt. Die Zersetzung erfolgt hier nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}NO_3 + H_2 = C_9H_{10}O_3 + NH_3.$$

Unter ähnlichen Verhältnissen wird die Phenylamidopropionsäure von Schulze[3] in Phenylessigsäure verwandelt.[4] Die Reaction verläuft hier in zwei Phasen, indem durch Wasserstoff zunächst Ammoniak und Phenylpropionsäure entstehen und bei

[1] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 9, S. 88.

[2] Berl. chem. Ber. Jahrgang 1879, S. 1451.

[3] Nach den Untersuchungen von E. Schulze und E. Nägeli (Zeitschrift für physiol. Chem., Bd. 11, S. 201) ist die aus Lupinenkeimlingen und aus Eiweisstoffen erhaltene Amidosäure eine optisch active Modification der Phenylamidopropionsäure von Erlenmeyer und Lipp (Ann. Chem. Pharm. Bd. 219, S. 194) und kann ebenfalls in Tyrosin verwandelt werden.

[4] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 7, S. 282.

Luftzutritt die letzte zu Phenylessigsäure oxydirt wird. Ist, wie in meinen Versuchen, der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs ausgeschlossen, dann bleibt die Reaction nur bei der ersten Phase und so erklärt es sich, dass ich nur die drei genannten aromatischen Säuren und keines von ihren weiteren Oxydationsproducten erhalten habe. Sie entstehen erst bei Luftzutritt und wenn wir annehmen, dass die drei Amidosäuren im Eiweiss präformirt sind, so lässt sich durch Oxydation und Spaltung der daraus hervorgegangenen aromatischen Säuren die ganze Serie der bei der Eiweissgährung und Verwesung aufgefundenen Producte auf die einfachste Weise erklären.

So entstehen aus der Phenylamidopropionsäure:

1. $C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H + H_2 = C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO_2H + NH_3$
Phenylpropionsäure

$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO_2H + O_3 = C_6H_5CH_2 . CO_2H + CO_2 + H_2O$
Phenylpropionsäure — Phenylessigsäure

$C_6H_5CH_2 . CO_2H + O_3 = C_6H_5CO_2H + CO_2 + H_2O$
Phenylessigsäure — Benzoësäure

und ausserdem

$C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H = C_6H_5CH_2 . CH_2 . NH_2 + CO_2$
Phenylamidopropionsäure — Phenylethylamin

Aus dem Tyrosin:

2. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H \end{array} \right. + H_2 =$

$C_6H_4 = \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CH_2 . CH_2 CO_2H \end{array} \right. + NH_3$
Paraoxyphenylpropionsäure

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CH_2 . CH_2 . CH_2CO_2H \end{array} \right. + O_3 =$
Paraoxyphenylpropionsäure

$$= C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CO_2H + CO_2 \end{matrix} \right. + H_2O$$

Paraoxyphenylessigsäure

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CO_2H \end{matrix} \right. = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \right. + CO_2$$

Paraoxyphenylessigsäure — Parakresol

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \right. O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. + CO_2 + H_2O$$

Parakresol — Paraoxybenzoësäure

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. = C_6H_5 . OH + CO_2$$

Paraoxybenzoësäure — Phenol

und aus der Skatolamidoessigsäure

$$3.\ C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C . CH(NH_2) . CO_2H + H_2 =$$

$$= C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C . CH_2 . CO_2H + NH_3$$

Skatolessigsäure

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C . CH_2 . CO_2H + O_3 =$$

Skatolessigsäure

$$= C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} \right> C.CO_2H + CO_2 + H_2O$$

Skatolcarbonsäure

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} \right> C.CO_2H \quad =$$

Skatolcarbonsäure

$$= C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} \right> CH \quad + CO_2$$

Skatol

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix} \right> CH \quad + O_3 \quad =$$

Skatol

$$= C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} \right> CH \quad + CO_2 \quad + H_2O$$

Indol

Selbstverständlich will ich nicht behaupten, dass die Zersetzung der drei aromatischen Amidosäuren succesive nach dem hier aufgestellten Schema verläuft. In vielen Fällen dürften aus den Amidosäuren die Endproducte, wie z. B. Phenol oder Indol sofort entstehen. Es hängt dies von der Temperatur, Luftzutritt und vor allem von den an der Zersetzung des Eiweisses betheiligten Spaltpilzen ab. Wie weiter unten gezeigt werden soll, sind in den Rauschbrandgeschwülsten nicht allein die Rauschbrandbacillen enthalten, sondern noch andere Mikroben und unter diesen ein sehr wirksames Ferment: der Micrococcus acidi paralactici. Entnimmt man nun die seröse Flüssigkeit direct aus der Geschwulst des Thieres und impft damit steriles Serumeiweiss, so kann es vorkommen, wie wir dies wiederholt beob-

achtet haben, dass daraus in Kohlensäureatmosphäre und bei Bruttemperatur in reichlichen Mengen Skatol gebildet wird; was bei Impfung mit reinen Rauschbrandbacillen nie der Fall ist. Es ist also ein Spaltpilz vorhanden, der direct, sei es aus Eiweiss, sei es aus der Amidoskatolessigsäure Skatol abspaltet. Die Amidoskatolessigsäure ist bis jetzt als Spaltungsproduct des Eiweisses noch nicht nachgewiesen worden. Ich glaube jedoch dieselbe als Muttersubstanz der Skatolessigsäure im Eiweissmolekül annehmen zu müssen. Bei der relativen Beständigkeit der Skatolessigsäure, ihrer Löslichkeit in Äther und dem charakteristischen Verhalten gegen salpetrige Säure, wäre sie kaum der Aufmerksamkeit früherer Forscher entgangen, wenn sie als solche im Eiweiss präformirt enthalten wäre.

Vom Eiweiss unterscheidet sich Leim dadurch, dass er bei seiner Zersetzung weder Tyrosin, noch Skatol oder Indol, wohl aber Benzoësäure liefert. Ich bin daher der Ansicht, dass im Leim kein Tyrosin oder Skatolamidoessigsäure, dagegen die Phenylamidopropionsäure präformirt ist. Die Gegenwart dieser letzteren Säure im Molekül des Leims ist übrigens durch E. Schulze[1] wenn nicht sicher nachgewiesen, so doch höchst wahrscheinlich geworden. Die Versuche, welche den Nachweis dieser Säure im Leim bezwecken, sind übrigens in meinem Laboratorium im Gange. Ich theile daher die vor Kurzem ausgesprochene Ansicht meines verehrten Freundes Maly[2] hierüber nicht und finde gerade in der Vertheilung der aromatischen Gruppen einen wesentlichen Unterschied zwischen Eiweiss und Leim.

Ich habe oben als ein Spaltungsproduct der Phenylamidopropionsäure das Phenylethylamin aufgenommen. Nach den Beschreibungen dieser Base von Erlenmeyer und Lipp,[3] sowie Schultze zweifle ich nicht daran, dass die von mir vor 13 Jahren bei der Fäulniss von Leim mit Pankreas erhaltene Base von der Formel $C_8H_{11}N$ Phenylethylamin ist. Bei meiner Anwesenheit in Paris im vorigen Jahre hat mir Professor Gautier seine Collidin-

[1] Zeitschrift für physiol. Chem., Bd. 9. S. 121.

[2] Wiener Akademieberichte, Bd. 98, S. 19, Jänner 1889.

[3] Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

basen gezeigt und ich konnte mich überzeugen, dass sie ganz verschieden von der meinigen waren.

Wie viel dem Gewichte nach Eiweiss in seinem Molekül aromatische Säuren enthält, lässt sich jetzt nicht genau angeben. Wenn man jedoch bedenkt mit wie viel Verlust ihre Isolirung verbunden ist, und dass bei der Gährung sie kaum vollständig aus dem Eiweissmolekül abgespalten werden, so dürfte die Annahme, dass etwa der zehnte Theil des Eiweisses aus aromatischen Amidosäuren besteht, nicht weit von der Wahrheit entfernt sein.

Zur Kenntniss der bei der Eiweissgährung auftretenden Gase

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Bei der Zersetzung des Eiweisses durch anaërobiotische Spaltpilze, wo kein Indol und Skatol, oder höchstens nur Spuren davon gebildet werden, verbreiten trotzdem die vergährten Lösungen nach Öffnen des Kolbens einen sehr unangenehmen Geruch, der auch schon den während der Gährung entwickelten Gasen anhaftet. Es war auch die Untersuchung der Gase, welche uns zur Auffindung des übelriechenden Productes führte. Wir beabsichtigten die, durch den *B. liquefaciens magnus* aus Eiweiss entwickelten Gase zu analysiren. Zu dem Zwecke wurde nach erfolgter Infection die Luft durch Stickstoff vollkommen ausgetrieben, und erst am 13. Tage der Gährung das aus dem Kolben entweichende Gas aufgefangen. Wir theilen hier die erhaltenen Zahlen ausführlich mit, und bemerken nur, dass da, wo das Gas über Kali gestanden ist, es als trocken in Rechnung gebracht wurde. Es bedeutet hier V' das abgelesene Gasvolumen, D den Quecksilberdruck in *mm*, T die Temperatur und V^0 das auf 760 *mm* Quecksilberdruck und 0° T reducirte Gasvolumen.

	V'	D	T	V^0
Aufgefangenes Gasvolum	100·5	710	11	90·23
Nach Absorption mit Kali	8·2	253	10	2·62

	V'	D	T	V^0
Von dem nicht absorbirten Gase wurden im Eudiometer zur Verpuffung übergeführt....	2·3	711	10·5	2·05
Nach Zusatz von Sauerstoff	13·0	291	10	4·94
Nach der Explosion	6·6	230	11·3	1·99
Nach Zusatz von Kali.....................	5·4	288	9·5	1·96

Der Rest des Gases wurde bis auf eine Spur von alkalischem Pyrogallol absorbirt. Da nach der Explosion durch Kali keine Volumverminderung eintrat, so war auch kein Methan vorhanden Von dem zugesetzten Sauerstoff wurden 0·93 cm^3 verbraucht, entsprechend 1·86 cm^3 Wasserstoff.

Das Gas bestand demnach aus 97·1 Vol. % von Kali absorbirbaren Gasen und 2·63 Vol. % Wasserstoff. Der Stickstoff ist durch die Gährungsgase bis auf eine Spur verdrängt worden, woraus auch hervorgeht, dass bei dieser Gährung kein Stickstoff frei wird. Die vom Kali absorbirten Gase konnten aber nicht nur aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehen. Die zugesetzte Kalikugel hatte einen sehr widrigen Geruch nach faulem Kohl. Wir haben das Kali in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei der unangenehme Geruch noch deutlicher hervortrat. In der angesäuerten Lösung erzeugte Sublimat und Silbernitrat weissen Niederschlag, Bleiacetat und Kupfersulfat einen gelbbraunen. Es brachte uns dies auf die Vermuthung, dass das Gas auch mit Metallen Verbindungen eingehe, und der widrige Geruch von einem mercaptanartigen Körper herrühre.[1] Es zeigte sich in der That, dass, wenn wir die bei der

[1] Nach E. Fischer und F. Penzoldt werden vom menschlichen Geruchssinne als Minimum noch $\frac{1}{460.000.000}$ *mgrm* Mercaptan wahrgenommen. Die bisher als empfindlichst geltende Methode, kleine Substanzmengen wahrzunehmen, die Spectralanalyse, wird also von unserem Geruchsorgane übertroffen; spectralanalytisch kann nämlich nur noch $\frac{1}{1,400.000}$ *mgrm*

Gährung entwickelten Gase in eine Lösung von Sublimat oder Bleiacetat leiteten, der unangenehme Geruch fast völlig verschwand, wobei das Metall durch das Gas gefällt wurde. Der Niederschlag bestand zum grössten Theil aus Schwefelblei, respective aus dem Doppelsalze $HgS + HgCl_2$. Doch war stets dabei auch die übelriechende, schwefelhaltige Substanz vorhanden. Es war uns klar, dass es sich um einen sehr flüchtigen, mercaptanartigen Körper handelt und das Nächstliegende war, an Methylmercaptan zu denken. Bei der Durchsicht der auf diesen Körper bezüglichen Literatur fanden wir dann die vor Kurzem publicirte schöne Untersuchung von Peter Klason: Über Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.[1] Wir gestehen es offen, es wäre uns kaum möglich, ohne die Kenntniss der Arbeit Klason's das Methylmercaptan als Product der Eiweissgährung nachzuweisen und rein darzustellen. Seit nämlich Dumas und Peligot[2] das Methylmercaptan durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf den neutralen Schwefelsäuremethylester erhalten haben, wird von allen späteren Autoren das Methylmercaptan als eine leichte, in Wasser nur wenig lösliche, und bei 21° siedende Flüssigkeit beschrieben. Erst Klason zeigte, dass die Präparate von Gregory, sowie Obermeyer nur ein mit Methylsulfhydrat verunreinigtes Methylsulfid waren. Reines, nach seiner Vorschrift dargestelltes Methylsulfhydrat siedet schon bei 5·8° bei 752 *mm* Barometerdruck, und ist somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das in condensirtem Zustande „eine farblose, dünnflüssige und ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr abscheulichem, faulem Weisskohl sehr ähnlichem Geruche darstellt.“ Schon sehr geringe Mengen Methylsulfid erhöhen den Siedepunkt des Mercaptans beträchtlich. Wir haben nun versucht, durch Auffangen der bei der Gährung des Serumeiweisses durch verschiedene Mikroben entwickelten Gase in einer Lösung von Quecksilbercyanid, wobei das Methylmercaptan in Form mikroskopischer viereckiger Prismen von der Zusammensetzung $(CH_3S)_2Hg$ ausfällt, dieses Körpers habhaft zu werden. Es gelang

---

Natrium nachgewiesen werden, während obige Mercaptanmenge mehr als 300 Mal kleiner ist. (Vergl. Maly's Jahresbericht für 1886. S. 324.)

[1] Berl. chem. Ber, 1887. S. 3407.

[2] Ann. ch. phys. (2) 58, p. 32.

uns jedoch nicht, aus den entstandenen Niederschlägen, die vorwiegend aus Schwefelquecksilber bestanden, das Methylmercaptan zu isoliren. Aus den Culturen des *B. liquefaciens magnus*, der relativ die grösste Menge des Gases zu bilden scheint, und von dem schon sein Entdecker Dr. Lüderitz[1] sagt, dass er in der Nährlösung ein Gas entwickelt von sehr unangenehmem, an alten Käse und Zwiebeln erinnernden Geruch, gelang es uns, durch Erwärmen des Quecksilberniederschlages mit Salzsäure ein Gas zu entwickeln, das den charakteristischen Geruch des Methylmercaptans besass, und in eine Lösung von Cyanquecksilber geleitet, einen weissen krystallinischen Niederschlag erzeugte, jedoch in so geringer Menge, dass er eben nur hinreichte, um darin die Gegenwart von Schwefel zu constatiren. Zu sicherem Ergebniss hat uns dagegen ein Gährungsversuch, wo statt Serumeiweiss gekochtes Ochsenfleisch angewendet wurde, geführt.

Den Ärzten und pathologischen Anatomen ist die krankhafte Veränderung bekannt, bei welcher in der Schleimhaut des Magens, des Darms, der Harnblase und der Vagina sich Luftcysten bilden, welche die Mucosa in die Höhe treiben, so dass sie mit Gasblasen bedeckt erscheint. Professor Klebs in Zürich fand, dass im Innern dieser Luftcysten Mikroorganismen vorkommen, und schloss, dass zwischen beiden wohl ein ursächlicher Zusammenhang bestehen möge. Auf seine Anregung hin wurden dann von W. Eisenlohr[2] die pathologischen Veränderungen der Gewebe, sowie der sie bewirkenden Mikrobe und seine Lebensbedingungen studirt. Im verflossenen Winter sind hier drei Fälle von Magen- und Darmemphysem zur Section gekommen, und Herr Prof. Langhans hatte die Freundlichkeit, uns die frischen Präparate behufs bacteriologischer Untersuchung zu übergeben. Wir haben daraus den gleichen Mikroben, wie ihn Eisenlohr beschreibt, isolirt. Es sind dies Kurzstäbchen, 1 μ lang, von ovaler Gestalt, so dass der Längsdurchmesser den Querdurchmesser nur um ein Geringes übertrifft. Charakteristisch für ihr Wachsthum ist die Bildung von zahlreichen, manchmal grossen Gas-

---

[1] Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 5. S. 147. 1888.

[2] Beiträge zur pathologischen Anatomie und zur allgemeinen Pathologie, redigirt von Ziegler und Nauwerck. Bd. 3. S. 103. J. 1888.



blasen in der Nährgelatine und Nähragar. Die Zersetzung des Eiweisses und der Kohlehydrate durch Emphysembacterien soll später beschrieben werden.

600 *g* kleingehacktes Fleisch und 3 *l* Wasser wurden steril gemacht, dann mit diesen Bacterien geimpft, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Die Gährung war hier ziemlich träge und nur von schwacher Gasentwicklung begleitet. Nach 45 Tagen wurde der Kolbeninhalt aus einer tubulirten Retorte mit 20 *g* Oxalsäure destillirt. Das andere Ende des Kühlers wurde mittelst eines gut schliessenden Korkes mit einem Kölbchen verbunden, das dazu diente, die Wasserdämpfe und die flüchtigen Fettsäuren zurückzuhalten. Die bei der Destillation entweichenden Gase passirten aus dem Kölbchen zwei mit 3% Cyanquecksilberlösung gefüllte Kugelapparate, wodurch ausser Schwefelwasserstoff auch Methylmercaptan absorbirt werden müsste. Von Zeit zu Zeit, um Verstopfung durch den entstandenen Niederschlag zu verhüten und der völligen Absorbtion sicher zu sein, wurden die Kugelapparate gewechselt. Ist das vorgelegte Kölbchen zu etwa ein Viertel mit dem Destillate gefüllt, so geht kein Gas mehr über. Der in den Kugelapparaten entstandene Niederschlag wird jetzt auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen. Er ist zum grössten Theil amorph, und bei mikroskopischer Durchmusterung sieht man nur hie und da undeutliche krystallinische Blättchen. Der Niederschlag ist von grünlichgelber Farbe, welche Färbung an die Stühle nach Gebrauch von Quecksilberpräparaten erinnert. Wir haben ihn noch feucht in einem Kölbchen mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, und das entweichende Gas in eine 10% Lösung von Bleiacetat geleitet. Es entstand jetzt in der Bleilösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope aus schönen, ganz homogenen Tafeln und Prismen bestand, ganz gleich im Aussehen dem Bleisalze, das wir zum Vergleich aus reinem Methylmercaptan dargestellt haben. Die abfiltrirten und gut ausgewaschenen Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Ihre Menge betrug etwas über ein Decigramm. Eine Bleibestimmung darin ergab uns folgende Zahlen: 0·142 *g* der Substanz gaben 0·1425 *g* SO_4Pb oder 68·53% Pb. Die Formel: $(CH_3S)_2Pb$ verlangt

68·76% Pb. Seither haben wir bei allen von uns untersuchten Gährungen des Eiweisses und des Leims durch die verschiedensten Mikroben Methylmercaptan in wechselnden Mengen erhalten und jetzt, wo die Methode der Reindarstellung gefunden ist, wird es leicht sein, grössere Quantitäten des Bleisalzes aus vergährten Eiweisslösungen darzustellen. Ebenso ist es ziemlich sicher, dass das Methylmercaptan ein constanter Bestandtheil der Dickdarmgase ist, und es wird von Interesse sein, die physiologische Wirkung dieses Gases zu untersuchen. Allem Anscheine nach werden die höheren Homologen des Methylsulfhydrates auch von Thieren gebildet. Das dem Iltis nahe verwandte Stinkthier, das in mehreren Arten in Amerika, Ostindien und Afrika vorkommt, ist durch die Analdrüsen, welche in den Mastdarm münden und ein gelbes, stinkendes Öl enthalten, ausgezeichnet. Dr. O. Loew [1] in München hatte bei seinen Reisen in dem nordwestlichen Texas im Jahre 1872 Gelegenheit, dieses Öl von *Mephitis texana* zu untersuchen. Er sagt hierüber Folgendes: „Ich hätte mir leicht eine zur Feststellung der chemischen Constitution hinreichende Menge jener interessanten Schwefelverbindung verschaffen können, wenn meine sämmtlichen Reisegefährten nicht energisch dagegen protestirt hätten; denn der an mir haftende Geruch war unerträglich. Mit der gesammelten Menge konnte ich nur qualitativ einige Versuche machen. Das Öl scheint aus wenigstens zwei Körpern zu bestehen, wovon der eine, schwefelreichere, sich dem Knoblauchöl ähnlich verhält, mit Metallsalzen Niederschläge gibt, und von Salpetersäure äusserst heftig angegriffen wird, der andere aber stickstoffhältig ist, und eine nach Trimethylamin riechende Basis abspaltet.“ Schon im Jahre 1863 wurden von Swarts [2] im Wöhler'schen Laboratorium einige Versuche mit dem Öl angestellt. Swarts beobachtete ebenfalls die Entstehung einer Base, und schied das Öl in zwei Theile, einer der bei 105—110° siedete, ein anderer bei 190—200°. Möglicherweise handelt es sich auch hier um Methylmercaptan und dessen Homologe.

[1] Ärztliches Intelligenzblatt von München. Mai 1879.

[2] Jahresber. f. Chemie. Jahrg. 1863.

Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Bei Herstellung der Reinculturen von Rauschbrandbacillen haben wir gesehen, dass die aus der Geschwulst der Meerschweinchen entnommene Flüssigkeit nicht allein die bisher als die einzige Ursache dieser Krankheit angesehenen beweglichen Bacillen, sondern auch einen anaëroben Micrococcus enthalte. Diese Mikrococcen haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 0·6 μ. Sie besitzen keine Eigenbewegung und erscheinen meistens in Form von Diplococcen; doch auch in längeren Gliedern zu 3, 4—6 vereint; auch in Haufen, ähnlich den Staphylococcusformen.

In hoher Cultur wächst der Micrococcus sowohl in Nährgelatine, wie in glycerinhaltigem Nähragar. Sein Wachsthum, namentlich bei Bruttemperatur ist ein sehr rasches. Schon innerhalb 24 Stunden nach der Impfung treten die Colonien auf, die in den nächsten acht Tagen rasch an Umfang zunehmen. Später scheint ein Stillstand in der Vermehrung einzutreten. Sie verflüssigen Nährgelatine nicht. Sie färben sich nach Gram auch mit wässerigem Methylenblau; am besten jedoch mit Ziehl'scher Fuchsinphenollösung. Die Coccen scheinen eine Kapsel zu besitzen, doch gelang es uns nicht, dieselbe durch Färbung deutlich zum Vorschein zu bringen. Wir bezeichnen diesen Mikroben aus weiter unten anzuführenden Gründen als Micrococcus acidi paralactici. Ob derselbe mit dem kürz-

lich von Gösta Grotenfelt[1] beschriebenen Streptococcus acidi lactici, mit dem er manche Ähnlichkeit hat, identisch ist, wird man erst entscheiden können, wenn der Grotenfelt'sche Pilz auf sein Verhalten zu Kohlehydraten genauer untersucht sein wird. Sterile Milch wird durch unsern Micrococcus bei Bruttemperatur nach 48 Stunden zur Gerinnung gebracht. Bei Zimmertemperatur erst später. Er ist pathogen und bewirkt beim Meerschweinchen Phlegmonen, welche unter geeigneten Umständen zu brandiger Nekrose und Tod des Thieres führen. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Arloing[2] fand, dass die Culturen des Micrococcus septicus puerperalis, namentlich aber die Bacillen des malignen Oedems und des Rauschbrandes die verschiedenen Kohlehydrate vergähren. Seine Angaben über die dabei auftretenden Producte sind ziemlich dürftig und lauten wie folgt:

„Si l'on étudie les produits de ces fermentations, on constate:

1. que les gaz sont constitués par un mélange à proportions variables d'acide carbonique et d'hydrogène;

2. que la partie liquide, à réaction plus ou moins acide suivant qu'on a ajouté ou non de la craie à la matière fermentescible, dégage une odeur lactique, et surtout butyrique, prononcée. Nos collègues, M. Péteaux et M. Cazeneuve, ont bien voulu examiner ce liquide et y ont constaté chimiquement la présence de l'acide butyrique. L'alcool est absent. Au commencement de la fermentation, surtout dans la lactose, il existe des traces d'acide lactique. À une certaine période de la fermentation de l'amidon, on décèle manifestement la glycose à l'aide de la liqueur cupropotassique.“

Um die Spaltungsproducte des Zuckers durch die Rauschbrandbacillen zu untersuchen, verfuhren wir folgendermassen: 2 Liter steriler Rinderbouillon[3] aus 1 Kilo Fleisch wurden mit 100*g* reinen schwach geglühten Kalkcarbonat und 200*g* krystallisirten, sogenannten amerikanischen, von Tromsdorf in Erfurt

---

[1] Fortschritte der Medicin, Jahrg. 1889, S. 124.

[2] Comptes rend. T. 101, p. 820.

[3] Über die Bereitung derselben vergl. Fraenkel, Grundriss der Bacterienkunde, S. 85.

bezogenen Traubenzucker versetzt, hierauf noch an 2 Tagen bei 100° sterilisirt, dann mit Rauschbrandbacillen von einer eben vergährten Eiweisslösung inficirt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure ausgetrieben und bei 38° stehen gelassen. Schon nach 24 Stunden fand Gasentwickelung statt, die an folgenden Tagen intensiver wurde.

Das am dritten Tage aufgefangene Gas bestand aus 72, 28 Vol. % CO_2 und 27, 74 Vol. % H_2.

Methan war nicht vorhanden. Am fünften Tage, als die Gasentwickelung nachzulassen begann, wurde wieder eine Gasprobe entnommen und analysirt. Sie bestand aus 77,96 Vol. % CO_2 und 21, 89 Vol. % H. Von da ab war die Gasentwickelung nur eine sehr schwache. Am 15. Tage wurde der Versuch unterbrochen und der Kolbeninhalt untersucht. Mikroskopisch fanden sich in der schwach nach Käse riechenden Lösung, nur die beweglichen zum Theil sporenhaltigen Bacillen vor.

Die Flüssigkeit enthielt noch unveränderten Zucker, und zwar betrug die Menge desselben 69, 6*g*. Sie wurde destillirt wobei aber nur Spuren eines Jodoform bildenden Körpers übergingen. Sie wurde daher mit Oxalsäure bis zur vollständigen Ausfällung des gelösten Kalkes versetzt, vom Kalkoxalat abfiltrirt und von neuem destillirt. In das Destillat gingen die flüchtigen Fettsäuren, aus Essigsäure und Buttersäure, vorwiegend aus der Letzteren bestehend, über. Ihre Menge war jedoch gering und betrug nur einige cm^3. Der Retortenrückstand wurde jetzt auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdunstet und mit Äther extrahirt. In den Äther ging Milchsäure über, ihre Menge betrug über 50*g* und die Krystallwasser- und Zinkbestimmung ergaben, dass es Gährungsmilchsäure war. 0·8248*g*. bei 110° getrocknet verloren 0·1502*g* am Gewicht = 18·21% und hinterliessen nach dem Glühen 0·4488*g* Zn O = 26·86% Zn.

Wir wiederholten den Versuch mit der Abänderung, dass der Zucker nicht in Rinderbouillon, sondern in Hefeabkochung aufgelöst wurde. Ein Liter Hefeabkochung, 25*g* CO_3Ca und 100*g* Dextrose wurden steril gemacht und mit einer Rauschbrandcultur, die lange, bewegliche Bacillen und viele Sporen enthielt, inficirt. Die Luft wurde auch hier, wie in allen folgenden Versuchen, durch Kohlensäure ausgetrieben. Am folgenden Tage

lebhafte Gasentwickelung, die am siebenten Tage ganz aufhörte. Die, wie im vorigen Versuche verarbeitete Nährlösung enthielt Gährungsmilchsäure. 0·2203*g* des Zinksalzes verloren bei 110° 0·0397*g* an Gewicht oder 18·0%.

Wird eine zuckerhaltige Nährlösung nicht mit einer Reincultur, sondern mit der serösen Flüssigkeit aus der Geschwulst des rauschbrandkranken Thieres geimpft, so entsteht ebenfalls Gährungsmilchsäure. Eine sterile Nährlösung, welche auf 3 Liter Wasser 3*g* Pepton (Chapoteau), 100*g* amerikanischen Traubenzucker und 50*g* Calciumcarbonat enthielt, wurde mit einer solchen serösen Flüssigkeit inficirt. Die Gasentwickelung begann hier erst am dritten Tage. Am sechsten Tage wurde der Versuch unterbrochen und die Nährlösung, in welcher sich bewegliche Stäbchen vorfanden, wovon nur wenige sporenhaltig waren, wie oben verarbeitet. 0·3640*g* des erhaltenen Zinklactats verloren beim Trocknen 0·0659*g* an Gewicht = 18·1%.

Aus diesen Versuchen, und wir haben noch mehrere mit gleichem Resultate angestellt, geht mit Sicherheit hervor, dass die Rauschbrandbacillen den Zucker zunächst in die gewöhnliche, sogenannte Gährungsmilchsäure verwandeln, aus der hierauf unter Kohlensäure und Wasserstoffentwickelung Buttersäure entsteht. Die Zersetzung des Zuckers ist keine vollständige, indem auch nach längerem Stehen, und wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, die Nährlösung noch unveränderten Zucker enthält. Hervorheben möchten wir noch, dass die Rauschbrandbacillen aus der Zuckerlösung beim Meerschweinchen keine Erkrankung mehr hervorrufen.

Etwas anders verhält sich der aus den Rauschbrandgeschwülsten von uns isolirte Micrococcus. Er vergährt ebenfalls Zucker und viel intensiver und vollständiger, als wie die Rauschbrandbacillen. Die hier entstandene Milchsäure ist aber die Fleisch- oder Paramilchsäure, deren Zinksalz in Wasser leichter löslich, nur zwei Moleküle Krystallwasser enthält und optisch activ ist. Wir bezeichnen daher den von uns isolirten Micrococcus als Micrococcus acidi paralactici.

Ein Liter Rinderbouillon, 50*g* CO_3Ca und 100*g* Dextrose wurde mit den Coccen inficirt. Schon nach 18 Stunden bei Bruttemperatur begann die Gasentwickelung, welche allmählich

immer stärker wurde, so dass die Flüssigkeit stark schäumte. Die Gasentwickelung dauerte bis zum sechsten Tage. Am neunten Tage wurde der Kolben geöffnet, wobei ein schwacher, nicht unangenehmer Geruch nach Käse auftrat. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurden nur die Mikrococcen gefunden. Die vergährte Flüssigkeit, welche nur Spuren unzersetzten Zuckers enthielt, wurde jetzt mit Oxalsäure, bis zur völligen Ausfällung des gelösten Kalks versetzt, filtrirt, eingedampft und mit Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit viel Wasser versetzt und mit Zinkhydroxyd gekocht. Aus dem eingedampften Filtrate krystallisirte das Zinklactat aus, das einmal aus Wasser umkrystalisirt, folgende Zahlen ergab: 0·279*g* des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° 0·0358*g* = 12·83% H_2O und hinterliessen nach dem Glühen 0·0809*g* ZnO=26·69% Zn. Wir können hier nicht genau die Ausbeute an Milchsäure angeben, doch betrug sie jedenfalls mehr als die Hälfte des angewendeten Zuckers. Der Versuch wurde ceteris paribus wiederholt. Zur Aussaat diente die gleiche Cultur der Coccen, und es wurde nur Paramilchsäure erhalten. 0·3856*g* des Zinksalzes verloren bei 110° 0·0491*g* an Gewicht=12·88% und hinterliessen nach dem Glühen 0·1215*g* ZnO=26·69% Zn. Aus der vergährten Lösung wurden Übertragungen des Mikrococcus auf Nährgelatine und Agar in „hoher Cultur“ gemacht und durch Infection von den Culturen aus, von Neuem nur Paramilchsäure erhalten, so dass es jetzt eine leichte Sache ist, diese bis jetzt schwer zugängliche Säure sich in grossen Mengen zu verschaffen. Von besonderem Interesse ist noch folgender Versuch, bei welchem die zur Infection verwendete Cultur nicht rein war und ausser dem Micrococcus acidi paralactici auch noch Bacillen oder deren Sporen enthielt.

200*g* Dextrose und 100*g* CO_3Ca in 2 Liter Rinderbouillon wurden nach der Sterilisation mit einer älteren Agarcultur des Micrococcus inficirt. Schon nach 24 Stunden fand eine lebhafte Gasentwickelung statt und die Flüssigkeit schäumte stark. Am dritten Tage wurden innerhalb 3 Minuten 44cm^3 Gas aufgefangen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

Aufgefangenes Gasvolumen	Hgdruck in *mm*	Temperatur	Auf 0° und 760*mm* Druck reducirtes Volumen
44	695	11·6	38·00
nach Absorption der Kohlensäure:			
31·4	369	12	14·18
nach Zusatz von Sauerstoff:			
53·7	467	12	30·9
nach der Verpuffung:			
23·4	332	12	9·5
nach Zusatz von Kali:			
23	327	10·4	9·52

Das Gas bestand demnach aus 62·69 Vol. % CO_2 und 37·31 Vol. % H_2.

Am sechsten Tage liess die Gasentwickelung nach und hörte am achten Tage ganz auf. Am zehnten Tage wurde der Kolben geöffnet. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die vergährte Lösung ausser dem M. acidi paralactici noch ziemlich viele bewegliche Bacillen enthielt. In der Lösung war keine Spur Zucker mehr vorhanden.

Ein geringer Theil wurde davon in sterile Röhrchen abgegossen und die Hauptmenge, da sie einen alkoholischen Geruch besass, aus einer tubulirten Retorte destillirt. Das Destillat gab mit Jod und Kalilauge viel Jodoform; wesshalb wir es mit Pottasche übersättigten, wobei sich der übergegangene Alkohol als eine leicht bewegliche, oben aufschwimmende Flüssigkeit trennte. Die Menge des Rohproductes betrug 13 cm^3. Der Alkohol wurde über Ätzkalk getrocknet und aus einem Fractionirkölbchen destillirt. Die Temperatur stieg rasch auf 114°, wobei der Siedepunkt bei 705 Bst constant blieb. 0·2372*g* der bei 114° übergegangenen Fraction gaben 0·5596*g* CO_2 und 0·2922*g* H_2O, oder 64·65% C und 13·68% H. Butylalkohol = $C_4H_{10}O$ enthält 64·87% C und 13·51% H. Normaler Butylalkohol siedet bei 760 Bst, u. 116·9°. Der hier in Bern herrschende Barometerstand ist erheblich geringer, wodurch sich der etwas erniedrigte Siedepunkt des Alkohols erklärt, und es unterliegt keinem Zweifel, dass der erhaltene Alkohol normaler Butylalkohol war.

Aus dem Retortenrückstande wurde der gelöste Kalk durch Oxalsäure vollkommen ausgefällt und die Flüssigkeit von neuem destillirt. Es ging jetzt in grossen Mengen eine flüchtige Fettsäure über, die sich schon durch ihren Geruch als Buttersäure kennzeichnete. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, zum Trocknen verdunstet, das rückständige Natronsalz mit 30procentiger Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Fettsäure über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt. Auch hier stieg der Quecksilberfaden rasch auf 158—159°, bei welcher Temperatur fast alles überging. Ein Theil der überdestillirten Säure wurde in das Silbersalz verwandelt, welches nach dem Trocknen analysirt mit der Formel $C_4 H_7 Ag O_2$ übereinstimmende Zahlen ergab. 0·0934*g* des trockenen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0·0518*g* Ag = 55, 46% Ag.

Buttersaures Silber enthält 55·38% Ag. Etwa 2*cm*³ der Säure mit kohlensaurem Guanidin erhitzt, gaben ein in viereckigen Tafeln krystallisirendes Guanamin.[1] Es lag also normale Buttersäure vor.

Nach Entfernung der Buttersäure wurde die rückständige Lösung in gleicher Weise wie in früheren Versuchen, auf dem Wasserbade concentrirt, mit Äther ausgeschüttelt und die nach Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Milchsäure durch Kochen mit Zinkhydroxyd in das Zinksalz verwandelt. Das zuerst auskrystallisirte, in Wasser schwer lösliche Salz ergab bei der Krystallwasser- und Zinkbestimmung folgende Zahlen: 0·4312*g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0·0780 *g* an Gewicht = 18·06% H_2O und hinterliessen nach dem Glühen 0·1179*g* ZnO = 26·86% Zn. Es war dies die gewöhnlich bei der Gährung auftretende Milchsäure mit 3 Mol. Krystallwasser. Die von der ersten Krystallisation abfiltrirte Lauge hinterliess nach dem Verdunsten ein Salz, das aus Wasser umkrystallisirt sich als paramilchsaures Zink erwies. 0·2887*g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° getrocknet 0·0367*g* an Gewicht = 12·71% H_2O.

[1] Über die Anwendung des kohlensauren Guanidins zur Erkennung der flüchtigen Fettsäuren. vergl. M. Nencki: Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876, S. 23.



Es sind also in diesem Versuche sowohl die optisch inactive, als auch die active Milchsäure entstanden. Die Menge der ersteren war überwiegend, etwa $^2/_3$ betragend, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass jeder der beiden in der Nährlösung vorhandenen Mikroben die seinem Stoffwechsel eigenthümliche Milchsäure gebildet hat. Die Isomerie der beiden Säuren, welche beide Ethylidenmilchsäuren sind, ist noch immer nicht aufgeklärt; ebenso die Thatsache, dass im Thierkörper und durch gewisse Mikroben aus Zucker die optisch active, durch Alkalien und durch andere bestimmte Spaltpilze dagegen die optisch inactive Modification entsteht, und es wird ein grosser Schritt in der Chemie vorwärts sein, wenn auch hierüber Klarheit gebracht wird. Noch möchten wir bemerken, dass ein mit der vergährten Nährlösung unter Zusatz von etwas Zucker und einem Tropfen Milchsäure inficirtes junges Kaninchen nach 30 Stunden an Rauschbrand zu Grunde ging. In dem Tumor fanden sich vorwiegend bewegliche, auch sporenhaltige Stäbchen vor, nur wenige Coccen, meistentheils als Diplococcen; dagegen enthielt die Milz, die übrigens nicht vergrössert war, zahlreiche Coccen und Diplococcen, die auch im Herzblute vorhanden waren. Die Frage über die Beziehung des Micrococcus acidi paralactici zum Rauschbrand und dessen pathogene Wirkung wird gegenwärtig von uns untersucht, und behalten wir uns weitere Mittheilungen darüber vor. Hier sei noch bemerkt, dass in einem Versuche, wo wir sterile Zuckerlösung mit einer anscheinend, wenigstens der mikroskopischen Untersuchung nach, Reincultur der Stäbchen inficirten, nach vollendeter Gährung darin nur Coccen vorfanden, und auch nur Fleischmilchsäure erhielten. Die nächste Erklärung dafür ist an eine Verunreinigung der Cultur zu denken. Unwissenschaftlich wäre es aber, auch die Frage der Polymorphie der Rauschbrandbacillen nicht einer genaueren Untersuchung werth zu erachten.

Die Paramilchsäure als Gährungsproduct der Kohlehydrate ist schon wiederholt erhalten worden, so zum Beispiel von Hilger[1] bei Gährung des Inosits mit faulem Käse, entgegen dem früheren Befunde von Strecker und Vohl, die aus Inosit die

[1] Ann. chem. Pharm. Bd. 160, S. 336.

inactive Milchsäure mit 18% Krystallwasser erhielten. Der Befund Hilger's veranlasste Vohl[1] den Gährungsversuch mit 250 g Inosit zu wiederholen, wobei er wiederum die inactive Milchsäure erhielt.

Es ist interessant zu sehen, wie der Streit, ob aus Inosit die active oder inactive Milchsäure entsteht, erst durch die Bacteriologie entschieden wird. Die Angaben beider Chemiker sind richtig, nur hat Hilger offenbar einen Mikroben bei seiner Gährung gehabt, der aus Inosit die Paramilchsäure bildet. Kurz darauf fand Maly,[2] dass bei Anwendung von Magenschleimhaut als Ferment aus den gewöhnlichen Zuckerarten „zwar nicht immer, aber doch etwa in der Hälfte der Fälle auch eine kleine Menge Paramilchsäure sich bildete. In einem Falle bestand die ganze Menge der gebildeten Säure aus Paramilchsäure".

Mit Recht sagt Maly, dass die Entstehung von Fleischmilchsäure durch Gährung des Zuckers nicht mehr bezweifelt werden kann. Beide Ethylidenmilchsäuren, sowohl die inactive wie die active, sind Gährungsproducte der Kohlehydrate. Die Benennung „Fleischmilchsäure" hat für die optisch active Säure keinen Sinn mehr, wesshalb es von nun ab richtig sein wird, sie als Paramilchsäure zu bezeichnen. Wir wollen nicht in Abrede stellen, dass die in thierischen Geweben und namentlich im Muskel vorkommende Paramilchsäure zum geringen Theil auch aus Eiweissstoffen entstehen kann. Die wahrscheinlichste und natürlichste Annahme ist aber, dass diese Säure im Thierkörper aus Glykogen und anderen Kohlehydraten gebildet wird.

---

[1] Berl. chem. Ber. 1876, S. 985.

[2] Dessen Jahresbericht für 1874, S. 85.

Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Vor einiger Zeit hat Baumann [1] gezeigt, dass die Methode der Benzoylirung von H. Baum [2] durch gleichzeitige Einwirkung von Benzoylchlorid und Ätznatron nicht bloss bei Amidosäuren, bei welchen sie von Baum mit Erfolg benutzt wurde, sondern auch bei Diaminen und bei mehratomigen Alkoholen anwendbar ist. Von den letztgenannten Körpern sind Äthylalkohol, Glycerin, Traubenzucker und Rohrzucker geprüft worden, die Ausbeuten waren mitunter recht befriedigend.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Benzoyläther der Kohlenhydrate in Richtungen reactionsfähig sind, in welchen die ursprünglichen Substanzen versagen, habe ich einige Versuche angestellt, in deren Verlauf sich eine Wiederholung und Ausdehnung der Baumann'schen Untersuchungen nothwendig erwies. Es hat sich das nicht interesselose Resultat ergeben, dass die untersuchten hydroxylhaltigen Körper mit wenig Ausnahmen vollständig benzoylirt werden können, wodurch die Angaben von Baumann, der ein Dibenzoylglycerin und einen Tetrabenzoyltraubenzucker erhalten zu haben glaubte, theilweise zu berichtigen sind. Der ursprüngliche Plan ist durch die erwähnte Abschwenkung vorderhand ausser Gesichtskreis gekommen, doch hat die weitere Untersuchung des Benzoyläthers vom Traubenzucker

---

[1] Berl. Ber. 19, 3218 u. 21, 2744.

[2] Ber. 19, 307 R.

einige Thatsachen geliefert, welche bemerkt zu werden verdienen, und auf die in einer anderen Mittheilung die Rede kommt.

I. Benzoylirung von Phenolen.

Die untersuchten Phenole reagiren bis auf das Phloroglucin sämmtlich derart, dass alle Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl ersetzt werden. Neben den höchstbenzoylirten Derivaten entstehen niedere Äther, die weiter nicht beachtet wurden. In allen Fällen kam bei der Reaction auf 1 Mol. des Phenols soviel Natronlauge von 10%, beziehlich Benzoylchlorid, als dem Verhältniss von 1 Hydroxyl : 7 Mol. NaOH : 5 Mol. Benzoylchlorid entspricht. Die Phenole wurden in einer Schüttelflasche gewogen, Natronlauge, dann Chlorbenzoyl zugefügt, und unter mässiger Kühlung geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist, wozu 10—15 Minuten genügen. In allen Fällen war nach Zersetzung des Chlorbenzoyls starkalkalische Reaction vorhanden.

Phenol. (2 *g* Karbolsäure, 50 cm^3 Natronlauge, 5 cm^3 Benzoylchlorid.) Nach zehn Minuten gelbliche Knollen, die dann sehr bald krystallinisch werden, und mit Wasser gewaschen lufttrocken 3·9 *g* wiegen, während sich 4·2 *g* berechnen. Die Substanz schmilzt roh bei 68—69°, aus Alkohol umkrystallisirt 69·5—70°. Beim langsamen Erkalten setzt die alkoholische Lösung grosse dicke Prismen ab, die meist zwillingsartig verwachsen sind. Die Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit den in den Lehrbüchern beschriebenen völlig überein.

Resorcin. (2 *g* R, 70 cm^3 NaOH, 9 cm^3 Benzoylchlorid.) Das Gewicht der abgeschiedenen krystallinischen Masse beträgt 4 *g* (theoretisch 5·8 *g*) der Schmelzpunkt war 115—116, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 117·5—118·5. Doebner (Ann. 210. 256) fand den Schmelzpunkt bei 117°.

Das kalische Filtrat gibt an Äther ein allmälig erstarrendes Öl ab, das in Wasser bis auf verunreinigende Spuren leicht löslich ist, und dann wieder in langen Prismen anschiesst, die bei 110—112° schmelzen und die bekannten Resorcinreactionen liefern.

Pyrogallol. 2 *g* Pyrogallol, 90 cm^3 $NaOH_1$, 11 cm^3 Benzoylchlorid [1] gaben 5·5 *g* einer halbweichen ungefärbten Masse,

[1] Die Schüttelflasche enthielt Leuchtgas, eine Verfärbung trat so gut wie nicht ein.

die anfänglich aus allen Lösungsmitteln wieder amorph ausfiel. Hieran war nur die zu grosse Concentration schuld; in der etwa 30fachen Menge Alkohol gelöst, fällt die Substanz beim Stehen langsam in hübschen Prismen ab, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umlösen bei 89—90° liegt, und sich dann nicht mehr erhöht.

Da das Tribenzoat des Pyrogallols nirgends beschrieben ist, habe ich zum Vergleich auch die übliche Darstellung desselben vermittelst Benzoylchlorid ohne weiteren Zusatz versucht. Der hier erhaltene Körper zeigte identischen Schmelzpunkt und nebst allen anderen Eigenschaften auch die Eigenthümlichkeit, nur aus verdünnterer Lösung krystallisch, sonst amorph auszufallen. Er war im rohen Zustand dunkelgelb gefärbt, während die ersterwähnte Darstellungsmethode nahezu rein weisse Substanz geliefert hat.

Der mit Natronlauge dargestellte Ester wurde überdies analysirt.

0·1410 *g* gaben 0·3786 *g* CO_2 und 0·0529 *g* H_2O.
0·1102 „ „ 0·2956 „ „ „ 0·0418 „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3O_3(C_7H_5O)_3$	Berechnet für $C_6H_4O_3(C_7H_5O)_2$
C	73·16	73·15	73·97	71·85
H	4·16	4·22	4·10	4·18

Es ist ganz zweifellos, dass das von Nachbaur[1] beschriebene Dibenzoylpyrogallol, das er durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid als harzige Masse gewonnen, und nicht weiter gereinigt analysirt hat, unreiner Tribenzoylester war.

Die vom rohen Tribenzoat getrennte kalische Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirt, an Äther ein krystallisirendes Öl ab, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, mit Eisenchlorid dieselbe Färbung, wie das Pyrogallol gibt, aber bei 129—131·5° schmilzt, und in kalischer Lösung wenig luftempfindlich ist, demnach nicht unverändertes Pyrogallol, sondern einen niederen Benzoyläther vorstellt.

Phloroglucin gibt unter genau denselben Bedingungen wie das Pyrogallol, weit weniger von alkaliunlöslichen Substanzen. Die in der wässerigalkalischen Lösung befindlichen,

[1] Liebig's Ann. 107, 245.

Körper können nach genügendem Abstumpfen mit Äther ausgeschüttelt werden, und sind zweifellos niedere Äther. Die in Ätzkali unlösliche Masse enthält zwei Körper, die in Benzol verschieden leicht, in Petroläther beide nicht löslich sind, deren vollständige Trennung aber nicht gelungen ist. Beide haben die Eigenthümlichkeit, Krystallbenzol zu binden; der in Benzol schwerer lösliche schmilzt bei 191—195°, der leichter lösliche bei 163—165°, beide unter vorhergehendem Erweichen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung werden beide langsam in Lösung gebracht. Die Analyse gab bei beiden Körpern Zahlen, die besser für Dibenzoylderivate passen.

0·1040 *g* gaben 0·2805 *g* CO_2 und 0·0430 *g* H_2O.
0·1048 „ „ 0·2764 „ „ „ 0·0401 „ „

	Gefunden		Berechnet für den Dibenzoyl-	Tribenzoyläther
C	71·49	71·92	71·85	73·97
H	4·45	4·25	4·18	4·10

Ob zwei verschiedene Di- oder zwei Tribenzoyläther vorliegen, immer ist die Existenz zweier isomerer Körper auffällig, und soll diese Thatsache noch eingehender untersucht werden.

II. Mehratomige Alkohole.

Alle dieser Classe angehörigen Verbindungen reagiren mit Benzoylchlorid und Ätznatron unter Abscheidungen von wasserunlöslichen weichen Harzen, die stets Benzoylchlorid einschliessen. Die Reindarstellung der höchstbenzoylirten Verbindungen wurde in der Regel durch öfteres Umlösen in Alkohol erreicht, dabei zeigte sich, dass die anfänglich leicht löslichen Harze immer schwerer löslich, dabei meist krystallinisch werden, und der Schmelzpunkt allmälig hinaufrückt. Die Reinigung war im Allgemeinen umso mühsamer, je reicher an Hydroxylen die Alkohole waren, sie wurde durch sehr sorgfältiges Schütteln bei der Darstellung wesentlich befördert, ebenso, wenn das erste Product einer nochmaligen Benzoylirung unterzogen wurde; letztere hatte besonders dann grossen Erfolg, wenn, wie beim Traubenzucker näher beschrieben, die Operation an einer ätherischen Lösung sich vollzog.

Bemerkenswerth ist, dass bei den meisten der beschriebenen Ester, Verunreinigungen, die auf die Elementaranalyse ohne Einfluss sind, den Schmelzpunkt um mehr denn 50° drücken können, ferner, dass manchesmal der Schmelzpunkt bei mehreren Krystallisationen ungeändert bleibt, und bei den folgenden erst wieder ansteigt.

Alle beschriebenen Substanzen sind in Wasser nicht, im reinsten Zustand auch in kochendem Äther und Alkohol schwierig, in Eisessig und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte viel schwerer, gar nicht in Ligroin löslich, welche Löslichkeitsverhältnisse durch die Moleculargrösse der Verbindungen in üblicher Weise beeinflusst sind.

Glycerin. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der von Baumann veröffentlichten Vorschrift. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ging das anfänglich harzige Reactionsproduct in hübsche, weisse Prismen über, deren Schmelzpunkt unveränderlich bei 76—76·5° gefunden wurde. Baumann [1] hat ihn mit 70° bestimmt.

Die Analyse gab Werthe, die dem Tribenzoyläther zukommen, während Baumann annahm, den Dibenzoyläther in Händen zu haben.

0·1330 *g* gaben 0·3459 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O.

		Berechnet für	
	Gefunden	$C_3H_5(OC_7H_5O)_3$	$C_3H_5OH(OC_7H_5O)_2$
C	70·93	71·28	68·00
H	5·21	4·94	5·33

Dass das Glycerin leicht in das Tribenzoat übergeht, hat, wie ich während der Niederschrift erst aufgefunden habe, auch schon Dietz [2] beschrieben.

Erythrit. Aus 2 *g* Erythrit, 12 *g* Benzoylchlorid und 75 cm^3 10% Natronlauge scheidet sich in reichlicher Menge ein weisses Harz ab, das in Äther nicht, in Alkohol äusserst schwer, leichter in Eisessig löslich ist, aus welchem es in Mikrokrystallen anschiesst, die glatt bei 186·5—187° schmelzen, und ihren Schmelzpunkt bei nochmaligem Umlösen nicht mehr ändern.

[1] Berl. Ber. 19, 3221.

[2] Zeitschr. physiol. Chem. I, 472.

0·1253 *g* Substanz gaben 0·3286 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6(OC_7H_5O)_4$	Berechnet für $C_4H_6OH(OC_7H_5O)_3$
C	71·52	71·37	69·25
H	4·56	4·85	5·08

Mannit. Die einmalige Benzoylirung führte bloss zum Pentaäther. 3 *g* Mannit in 15 *g* Wasser gelöst und mit 20 *g* Benzoylchlorid, sowie 120 cm^3 Natronlauge behandelt, schieden gegen 10 *g* eines weichharzigen Körpers ab, der beim Schütteln leicht in Äther überging. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, dann abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, dann mit Wasserdampf, Alkohol und Benzoësäureäther übergetrieben, der sich aus anhaftendem Benzoylchlorid gebildet hatte. Das während der Destillation abgeschiedene weisse Harz wurde beim Erkalten fest, und wog dann 8 *g*. Nach zweimaligem Umlösen in Alkohol waren gegen 0·3 einer nicht krystallysirenden Masse *a* ausgefallen, die sich gegen 80° verflüssigte; aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten gegen 5 *g* eines ähnlichen bei 70° schmelzenden Körpers *b* erhalten werden. Beide haben dieselbe Zusammensetzung.

a 0·1286 *g* gaben 0·3293 *g* CO_2 und 0·0580 *g* H_2O.
b 0·1222 „ „ 0·3124 „ „ „ 0·0546 „ „

	Gefunden *a*	Gefunden *b*	Berechnet für $C_6H_9O_6(C_7H_5O)_5$
C	69·84	69·72	70·08
H	5·01	4·95	4·98

Das Hexabenzoat entstand als 1 *g* des Pentabenzoyläthers in 10 *g* Benzoylchloryd bei Zimmertemperatur gelöst, mit 70 cm^3 NaOH geschüttelt, und das Harz weiter so behandelt wurde, wie oben schon beschrieben ist.

Nach dem zweiten Umlösen in Alkohol schieden sich dann schon kleine Krystallkörner aus, die von Alkohol auch in der Hitze nur mehr schwer aufgenommen wurden, und unveränderlich bei 149° sich verflüssigten.

0·1184 *g* gaben 0·3095 *g* CO_2 und 0·0540 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_6$
C	71·06	71·47
H	5·06	4·71

Die bei den angeführten Phenolen und mehratomigen Alkoholen gemachten Beobachtungen zeigen, dass ihre Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl mit Leichtigkeit ersetzt werden können, wenn auf die Substanzen neben Benzoylchlorid gleichzeitig Ätznatron einwirkt.

Nachdem eine durchgreifende Benzoylirung mehratomiger Alkohole bisher nur unter Anwendung von Benzoësäureanhydrid bei langwirkender hoher Temperatur möglich, oder sonst mit allerhand Unbequemlichkeiten verbunden war, und Ähnliches für eine vollständige Oxalylirung gilt, dürfte sich das hier angewendete Verfahren für Feststellung der Werthigkeit von Alkoholen und Phenolen ganz allgemein empfehlen. Es wird insbesondere dann Wichtigkeit haben, wenn der zu untersuchende Körper leicht zersetzlich ist, so wenn er von Säuren angegriffen, oder bei höherer Temperatur leicht verändert wird.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Methode bei Körpern, die nach ihren chemischen Functionen bloss Alkohole (oder Phenole) sind, unzweideutige Resultate geben, in anderen Fällen scheint sie eigenthümlicherweise nicht immer ans Ziel zu führen, wie, abgesehen von den nicht ganz sicheren Beobachtungen beim Phloroglucin, die Untersuchung einiger Zuckerarten gezeigt hat.

III. Zuckerarten.

Die Beobachtungen, die bei der Benzoylirung der mehratomigen Alkohole gemacht wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die Zuckerarten so viel Benzoylreste aufzunehmen vermögen, als ihnen Hydroxylgruppen zugeschrieben werden, und so war es unter Anderem zu erwarten, dass die Dextrose ein Pentabenzoat gibt, während Baumann bloss einen vierfachen Äther aufgefunden hat. In einigen Fällen hat sich die Vermuthung bewahrheitet, in zahlreicheren anderen jedoch nicht.

Dextrose. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der Baumann'schen Vorschrift, die Reinigung insoferne anders, als das Reactionsproduct in Äther gelöst, letzterer abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen wurde, um die anhaftenden Reste Benzoylchlorid zu zerstören, was sonst nur sehr schwierig gelingt. Es sei erwähnt, dass die ätherische Lösung des Roh-

productes selbst nach anhaltendem Schütteln mit concentrirter Lauge noch deutlich nach Chlorid riecht, dass letzteres allerdings sehr rasch durch alkoholische Kalilauge zerstört, dann aber auch der Dextroseäther grösstentheils verseift wird.

Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermischt mit Wasser ausgefällt, mit Wasserdampf Alkohol und Benzoësäureäthyläther verjagt, und der im Kolben zurückbleibende Harzkuchen durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, später aus Eisessig gereinigt. Anfangs fallen beim Erkalten Öle aus, die erst unter Wasser erhärten, später undeutliche Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol nur langsam, rasch aber, wenn Eisessig genommen wird, auf 179°, dann nicht mehr erhöht.

In Äther ist reine Substanz nicht löslich, während das Rohproduct sich in der Regel schon in wenig Äther vollständig auflöst.

Die Analyse zeigte, dass im Traubenzucker alle fünf Hydroxyle ersetzt worden sind.

1. 0·1143 *g* gaben 0·2934 *g* CO_2 und 0·0494 *g* H_2O.
2. 0·1120 „ „ 0·2882 „ „ „ 0·0490 „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
	1	2	
C	70·00	70·18	70·28
H	4·79	4·86	4·57

Analyse 1 ist mit einem bloss zweimal umgelösten Product ausgeführt, das erst auf Zusatz von Wasser fest wurde, und bei 90° sich verflüssigte, Analyse 2 mit einem Präparat, das 17 Mal aus Alkohol umkrystallisirt war, und bei den letzten drei Krystallisationen seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die Übereinstimmung der analytischen Daten spricht nicht nur für die oben gewählte Formel überhaupt, sondern auch dafür, dass der Pentaäther das überwiegende Hauptproduct der Benzoylirung ist, höchst geringe Verunreinigungen aber seine physikalischen Eigenschaften in seltenem Masse beeinflussen.

Das chemische Verhalten des Traubenzuckerbenzoats wird in einer anderen Mittheilung genauer beschrieben.

Galaclose reagirt ganz so wie die Dextrose. Das Präparat verdanke ich Herrn Prof. Soxhlet, dem ich auch an dieser Stelle für seine Güte bestens danke.

2 *g* Galaclose in 6 *g* Wasser gelöst, mit 12 *g* Benzoylchlorid und 84 *cm*³ Natronlauge geschüttelt, gaben ein in Äther leicht lösliches Harz, das in ähnlicher Art wie die Dextroseverbindung gereinigt, dann aus Alkohol umkrystallisirt, ziemlich bald krystallinisch wurde. Der Schmelzpunkt blieb nach dem ersten Umkrystallisiren bei 165° stehen. Das Präparat bildet mikroskopische Nadeln, denen gelbliche Tröpfchen beigemischt sind, die bei jedesmaligem Umkrystallisiren wieder auftreten, und vermuthlich eine amorphe Modification vorstellen.

0·1155 *g* gaben 0·2960 *g* CO_2 und 0·0498 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
C	69·89	70·28
H	4·78	4·57

Laevulose verhält sich ganz anders, als zu vermuthen gewesen wäre, sie nimmt bloss vier Benzoylreste auf.

Bei der Darstellung verwendete ich nicht-krystallisirte Laevulose aus Inulin, die durch mehrmaliges Lösen in Alkohol von Verunreinigung möglichst befreit, deren Tendenz zum Krystallisiren aber noch sehr schwach war. Der Gang war ganz so, wie schon öfters beschrieben ist.

Die Analyse 1) der 14 Mal aus Alkohol krystallisirten Substanz, die bei fünfmaligem Umlösen den Schmelzpunkt 108 behalten hat, gab keine anderen Daten, wie ein Product vom Schmelzpunkt 85, nach viermaligem Umkrystallisiren.

1. 0·1248 *g* gaben 0·3124 *g* CO_2 und 0·0527 *g* H_2O.
2. 0·1157 „ „ 0 2896 „ „ „ 0·0498 „ „

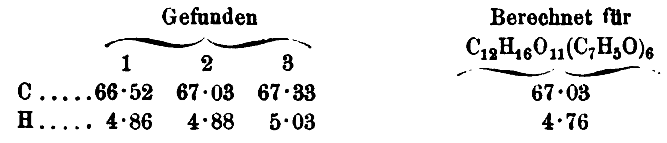
	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$	Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
C	68·19	68·25	68·45	70·28
H	4·69	4·78	4·69	4·57

Die Laevulose, die als fünfsäuriger Ketonalkohol angesehen werden muss, vermag danach eines ihrer Hydroxylwasserstoffe

gegen Benzoyl nicht umzutauschen. Derartige Abweichungen von der Regelmässigkeit, welche das Verhalten von Mannit, Erythrit und Glycerin vermuthen liessen, zeigten auch die Zuckerarten der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker. Baumann hat aus Rohrzucker ein Hexabenzoat gewonnen. Die Wiederholung des Versuches gab unter allen Umständen dasselbe Resultat. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt sehr unscharf bei etwa 109°, weiteres Umlösen verändert ihn nicht. Die Substanz ist nicht krystallinisch, fällt stets als dickes Öl aus, das mit Wasser in Berührung weiss und fest wird. Zusammensetzung und Eigenschaften verändern sich auch dann nicht, wenn der Körper in überschüssigem Benzoylchlorid gelöst und die Behandlung mit Natronlauge wiederholt wird. Bei der Analyse 1 ist ein viermal, bei der Analyse 2 ein achtmal umkrystallisirtes Präparat verwendet worden.

1. 0·1197 g gaben 0·2920 g CO_2 und 0·0524 g H_2O.
2. 0·1218 „ „ 0·3031 „ „ „ 0·0536 „ „
3. 0·1220 „ „ 0·3012 „ „ „ 0·0553 „ „



	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
	1	2	3	
C	66·52	67·03	67·33	67·03
H	4·86	4·88	5·03	4·76

Milchzucker verhält sich dem Rohrzucker ganz analog. Nach oftmaligem Umkrystallisiren des Einwirkungsproductes fällt es endlich krystallinisch fest aus, und schmilzt dann wenig glatt zwischen 130—136°. Es hat schon nach zweimaligem Umlösen in Alkohol die Zusammensetzung des Hexaäthers, und verändert diese dann nicht mehr, wenn es noch sechs bis sieben Mal umkrystallisirt wird.

1. 0·1152 g gaben 0·2842 g CO_2 und 0·0540 g H_2O.
2. 0·1158 „ „ 0·2864 „ „ „ 0·0526 „ „
3. 0·1278 „ „ 0·3132 „ „ „ 0·0568 „ „

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
	1	2	3	
C	66·90	67·44	66·84	67·08
H	5·20	5·46	4·91	4·76

Da es von einiger Wichtigkeit war, festzustellen, ob bei den beschriebenen Ätherbildungen erhebliche Mengen niederer Äther entstehen, wurde die alkoholische Mutterlauge nach dem ersten Umlösen mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag wieder aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Erhärten unter Wasser verbrannt.

Die erhaltenen Zahlen waren etwas niedriger wie die schon angeführten, sie zeigten aber, dass niedere Äther als das Pentabenzoat nicht nachweisbar sind. Möglicherweise ist auch dieses nicht vorhanden, entsteht überhaupt nur der Hexaäther und rühren die Differenzen von schwer zu beseitigenden sonstigen Verunreinigungen her.

1. 0·1185 *g* gaben 0·2832 *g* CO_2 und 0·0531 *g* H_2O.
2. 0·1220 „ „ 0·2926 „ „ „ 0·0562 „ „

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$
C	65·10	65·40	65·42
H	4·99	5·11	4·87

Maltose stimmt in der Zusammensetzung ihres Benzoyläthers vollständig mit ihren Isomeren überein. Das vier Mal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat erhärtete auch erst unter Wasser, verflüssigte sich vollständig erst bei etwa 120° und war der Hexaäther.

Aus der ersten alkoholischen Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser eine niedrige, bei 110—115° schmelzende Substanz, der Pentaäther, aus.

1. 0·1216 *g* gaben 0·2982 *g* CO_2 und 0·0562 *g* H_2O.
2. 0·1220 „ „ 0·2924 „ „ „ 0·0581 . „

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$
67·08	66·85	65·37	65·42
4·76	5·13	5·29	4·87

Die Benzoylirung der sechs beschriebenen Zuckerarten verläuft in allen Fällen insoferne glatt, als fast nur ein Äther, und neben diesem sehr geringe Mengen niederer Ester entstehen; während aber bei zwei Zuckerarten, der Dextrose und Galactose so viel Benzoylreste eingetreten sind, als nach unseren Vorstellungen

über die Constitution zu erwarten waren, entstanden bei allen übrigen Zucker viel niedrigerer Äther, und hat zumal die Gleichmässigkeit, mit der Rohrzucker und seine beiden Isomeren bloss sechs Benzoyle aufzunehmen vermögen, etwas Überraschendes. Mag man sich den Austritt von einem Molekul Wasser und zwei Molekülen Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ wie immer denken, letztere als Aldehyde und Ketone, oder als siebensäurige Alkohole annehmen, immer gelangt man für die entstandenen ätherartigen Körper zu Formeln, die mehr als sechs Hydroxyle enthalten, und insbesondere gilt dies für Milchzucker und Maltose, welche zweifellos Aldehydgruppen enthalten. Man kann sich über diese Thatsachen nicht anders hinweghelfen, als durch die Annahme, in den drei Zuckern $C_{12}H_{22}O_{11}$, sowie in der Laevulose üben gewisse Atomgruppen einen die Hydroxylirung behindernden Einfluss aus, zumal bei energischer Acetylirung der drei Zucker mit 12 C-Atomen bekanntlich acht Wasserstoffatome substituirt worden sind.

Die beschriebenen Benzoesäureester geben mit alkoholischem Ammoniak oder mit Benzoylchlorid erhitzt, sowie bei der Behandlung mit anderen Agentien, krystallisirte Reactionsproducte, deren Gewinnung und Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, auf die aber bei anderer Gelegenheit zurückgegriffen werden soll.

Über die Constitution des Traubenzuckers

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Mai 1889.)

Die Dextrose wird in der Regel als fünfsäuriger Aldehydalkohol betrachtet; ausser dieser Ansicht besteht noch eine zweite, nach welcher der Traubenzucker ein inneres Anhydrid des siebensäurigen Alkohols wäre, welche Vorstellung meines Wissens zuerst von Fittig aufgestellt, in neuerer Zeit besonders von Follens befürwortet worden ist.

I	II
CH_2OH	CH_2OH
|	|
$(CHOH)_3$	$(CHOH)_3$
|	|
$CHOH$	$CH\searrow O$
|	| $\swarrow$
COH	$CHOH$

Unter der Voraussetzung, dass dieses Anhydrid unter Umständen Wasser aufnehmen und in den siebensäurigen Alkohol übergehen, dieser dann aber unter neuerlichem Wasserverlust in einen Aldehyd der Formel I verwandelt werden könne, lassen sich die Reactionen des Traubenzuckers, bei welchen er als Aldehyd functionirt, auch auf Grund der Formel II erklären, und desshalb kann auch das Verhalten der Dextrose gegen Phenylhydrazin streng genommen keinen Beweis für die Formel I abgeben.

Die erwähnte Umlagerung ist selbstverständlich nur möglich, wenn die am Endkohlenstoff angenommene Hydroxylgruppe leicht

reactionsfähig ist. Damit ist aber ein Anhaltspunkt gewonnen, zwischen den strittigen Formeln der Dextrose zu entscheiden. Das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Pentabenzoylderivat der Dextrose kann, wenn es analog der Formel I constituirt ist, alle Functionen des Aldehyds üben, es kann in eine pentabenzoylirte Gluconsäure, in die fünffach benzoylirte Dextrose-Phenylhydrazinverbindung übergehen. Dieselben Reactionen sind auf Grund der Formel II nicht denkbar, die Entstehung einer Hydrazinverbindung oder einer Carbonsäure sind nur unter Abspaltung von Benzoyl möglich; es musste also die Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie die Oxydation entscheiden können, welche Constitution dem vollständig benzoylirten Traubenzucker und darum auch dem Traubenzucker selbst zukommt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Der in Alkohol gelöste oder in Äther suspendirte Traubenzuckerester wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei wochenlangem Stehen so gut wie nicht verändert. Rasch erfolgt Reaction in Benzollösung. Das in der eben nothwendigen Menge warmen Benzols gelöste Benzoat mit dem halben Gewicht Phenylhydrazin versetzt, fällt beim Erkalten nicht mehr aus, dafür scheiden sich allmählig hübsche dünne Prismen ab, die nach einigen Tagen sich nicht mehr vermehren und dann regelmässig den vierten Theil des angewendeten Esters wiegen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie vollständig farblos und schmelzen dann bei 169°. Sie sind zweifellos das schon von E. Fischer[1] dargestellte Benzoylphenylhydrazin, wie, abgesehen von ihren Eigenschaften, ihre Zusammensetzung zeigt.

0·2195 *g* gaben 27 cm^3 N bei 22° und 721 *mm*.
0·1650 *g* gaben 0·4421 *g* CO_2 und 0·0929 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_5O)N_2H_2C_6H_5$
C	—	73·07	73·58
H	—	6·25	5·65
N	13·19	—	13·20.

[1] Liebig's Annalen 190, 126.

Die von den Krystallen getrennte Benzollösung schied beim langsamen Eindunsten noch klein wenig der beschriebenen Benzoylverbindung ab, und trocknete dann zu einem gelben Syrup ein, der in Benzol, Alkohol, Äther sehr leicht, nicht in Ligroin löslich war, und der allen Versuchen, Krystallisation zu erreichen, Widerstand leistete.

Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von Benzoyltraubenzucker und Phenylhydrazin im Wasserbade tritt bald Gelb-, dann Dunkelfärbung ein und nach einstündigem Erhitzen ist ein dünner Syrup entstanden, der, durch Abdestilliren concentrirt, reichliche Mengen von unverändertem (wiedergebildetem?) Benzoësäureester abscheidet, dann wiederum ein Harz, das nach Ansehen und Löslichkeitsverhältnissen identisch mit jenem ist, das in der Benzollösung entstanden ist. Der wiedergewonnene Ester hatte den richtigen Schmelzpunkt und wurde analysirt.

Wird der erwähnte dünne Syrup mit Wasser verdünnt, fallen reichliche Mengen eines mit dem früheren gleich aussehenden Harzes aus. Um wenigstens eine annähernde Vorstellung von der Natur desselben zu erhalten, wurde es mit Äther extrahirt und dann aus benzolischer Lösung durch Ligroin in zwei Fractionen ausgefällt und diese nach dem Trocknen im Vacuum analysirt. Da das Harz in Alkohol und Äther sehr leicht löslich war, konnte es erhebliche Mengen unveränderter Substanz nicht enthalten.

0·1406 *g* gaben 0·3566 *g* CO_2 und 0.0645 *g* H_2O.
0·2058 *g* gaben 2·8 cm^3 N bei 20° und 728 *mm*.
0·1294 *g* gaben 0·3304 *g* CO_2 und 0·0573 *g* H_2O.

	Gefunden		
C	69·16	—	69·63
H	5·09	—	4·98
N	—	1·55	—

Diese Zahlen sprechen zweifellos dafür, dass ein normales Phenylhydrazinderivat nicht vorliegt noch weniger ein Phenylbenzoylglucosazon. Dass diess gefundene Percentverhältniss annähernd jenem gleichkommt, dass sich für eine Substanz berechnet, die aus 2 Mol. des Esters unter Abspaltung von 2 Benzoyl mit 1 Mol. Phenylhydrazin entstehen könnte, sei nur nebenher erwähnt.

Schliesslich wurde die Einwirkung in Benzollösung in der Art abgeändert, dass die zur genauen Neutralisation des Phenylhydrazins nothwendige Menge Eisessig zukam und dann etwa 1 Stunde im Wasserbade erwärmt wurde. Die wiederum dunkelrothgelb gefärbte Masse schied beim Verdunsten und diesmal sehr beträchtliche Mengen von Benzoylhydrazin, erhebliche Mengen des gelben Harzes und ausserdem noch sehr kleine Quantitäten eines in Alkohol sehr leicht löslichen Körpers ab, der bei 120° schmilzt, die aber zur genaueren Untersuchung nicht hinreichten.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin hat demnach keinerlei Anhaltspunkt dafür gegeben, dass das Glucosepentabenzoat als fünffach benzoylirter Aldehyd reagirt.

Oxydation des Pentabenzoats. Die Eisessiglösung des Esters wird von oxydirenden Agentien in der Kälte sehr schwierig, in der Hitze etwas leichter angegriffen, ganz auffallend träger als eine Lösung von Traubenzucker. Als annähernd äquivalente Mengen von Dextrose und dem Benzoësäureäther in Essigsäure von 70 Percent gelöst und Essigsäure allein mit Kaliumpermanganat vermischt wurden, entfärbte die Ätherlösung nur eben merklich rascher wie die Essigsäure, während Dextrose rasch reducirte.

4 *g* Traubenzuckerpentabenzoat in 100 Eisessig gelöst und mit so viel einer fünfpercentigen Chamäleonlösung vermischt, als zur Bildung einer Carbonsäure nöthig ist, zeigten nach 24stündigem Stehen keine Farbenänderung, und erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 60° war Entfärbung eingetreten. Wasser fällte über 3 *g* einer krystallinischen Masse, die unveränderter Ester war, das Filtrat von dieser wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, der Äther mit Sodalösung geschüttelt, und hierauf abdestillirt, wodurch neue Mengen unveränderten Esters gewonnen wurden. Die Sodalösung angesäuert und mit Äther extrahirt, lieferte nur kleine Mengen einer Säure, die Benzoësäure war. Die Entstehung einer pentabenzoylirten Gluconsäure konnte also nicht constatirt werden.

Mit demselben Misserfolg ist die Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure in Eisessiglösung beim Kochen versucht worden, mit dem einzigen Unterschiede, dass dabei sehr erhebliche Mengen

von Benzoësäure entstanden, und die bedeutenden Mengen der ätherlöslichen neutralen Substanzen nicht unverändertes Pentabenzoat, sondern, wie leichtere Löslichkeit in Äther und Alkohol, niedrigerer Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, sauerstoffreichere Verbindungen waren. Auch hier war alles Suchen nach einem Körper von den voraussichtlichen Eigenschaften der Pentabenzoylgluconsäure vergeblich.

Die beschriebenen Thatsachen machen es sehr unwahrscheinlich, dass die pentabenzoylirte Dextrose ein Aldehyd ist; diess zugegeben ist auch die Aldehydnatur der Dextrose zum mindesten für jene Verhältnisse, unter welchen sie benzoylirt worden ist, zweifelhaft, und die von Tollens befürwortete Formel wahrscheinlicher geworden, da die Ketonformel, an die noch zu denken wäre, aus vielen Gründen nicht annehmbar ist.

Nachdem aber doch nicht bestritten werden kann, dass die Dextrose in manchen ihrer Reactionen sich als Aldehyd verhält, ist die Annahme eines Überganges der zwei Formen in einer oder der anderen Richtung unabwendbar.

Es sei daran erinnert, dass für Umlagerungen der Dextrose übrigens auch die eigenthümliche optische Eigenschaft der Birotation spricht, und schon vor langer Zeit das Birotiren durch die Annahme eines Überganges von krystallisirter Dextrose in eine amorphe Modification erklärt worden ist, eine Interpretation, die insolange nichts besagt, so lange nicht ausgesprochen ist, was die amorphe Modification sein soll.

Bei derartigen Betrachtungen scheint es nothwendig zu erinnern, dass die sogenannte krystallwasserhältige Dextrose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ genau die Zusammensetzung des siebensäurigen Alkohols besitzt und es nichts weniger wie ausgemacht ist, dass sie eine Krystallwasserverbindung sein müsse. Im Gegentheil macht die Beobachtung von Soxhlet, von deren Richtigkeit ich mich überzeugen konnte, dass wasserfreier Traubenzucker in Wasser gelöst bei raschem Verdunsten wieder krystallwasserfrei auskrystallisirt, die Existenz von Krystallwasser in dem sogenannten Hydrat der Dextrose recht zweifelhaft. Die hier niedergelegten Betrachtungen mussten an Berechtigung gewinnen, wenn es gelang, die Dextrose mit ein und demselben Agens unter verschiedenen Verhältnissen verschieden in Reaction zu setzen. Zu

diesem Behufe sind krystallwasserhältige, sowie krystallwasserfreie Dextrose in der verschiedensten Richtung untersucht worden, doch waren die meisten Versuche ganz ohne Erfolg, so dass es zwecklos wäre, sie auch nur zu erwähnen. In einer Richtung konnte aber mit aller Bestimmtheit ein differentes Verhalten des Zuckers constatirt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dextrose.

E. Fischer[1] hat die schon bekannte Phenylhydrazinverbindung der Dextrose durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heiss bereitete, dann wieder kalt gewordene Lösung von Traubenzucker gewonnen. Ich habe versucht, ob nicht kalt bereitete Auflösungen der wasserfreien und der wasserhältigen, ob weiter die nicht aufgelösten, sondern blos in Wasser suspendirten zwei Arten der Dextrose mit Phenylhydrazin in verschiedener Art in Reaction zu treten vermögen. Eine grosse Zahl von Einzelnversuchen, bei denen alle erdenklichen Abänderungen vorgenommen wurden, haben zwar eine Regelmässigkeit des Reactionsverlaufes nicht erkennen lassen, aber gezeigt, dass zwei isomere Dextrosephenylhydrazinverbindungen existiren, von denen jene, die schon Fischer beschrieben hat, merkwürdiger Weise seltener entsteht, als die zweite bisher nicht bekannte. Bei allen Versuchen kamen auf zwei Theile Dextrose ein Theil Wasser und zwei Theile Phenylhydrazin. Es zeigte sich, dass die Reaction unmittelbar nach dem Vermischen erfolgt, da suspendirter Zucker weit rascher aufgelöst wird, als von derselben Wassermenge allein. Das Erstarren der Lösung hängt hauptsächlich von der Concentration ab, es tritt in geschlossenen Gefässen langsamer ein als in offenen, an freier Luft langsamer als über Schwefelsäure. Unter 20 Versuchen erstarrte schliesslich blos einmal der Syrup gelatinös, sonst stets krystallinisch.

Nach dem sehr sorgfältigen Verreiben mit Äther wurde filtrirt, dann auf poröse Platten gestrichen und erst die trockene Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

In der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle schied sich beim Erkalten der Alkohollösung eine gelatinöse Masse ab, die aus

[1] Berl. Ber. 20. 824.

ei- bis kugelrunden amorphen Gebilden bestand, und in derselben Form bei wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol immer wieder ausfiel. Aus viel verdünnterer Lösung scheiden sich aber weise glänzende Nadeln von oft beträchtlicher Länge ab, die mit der amorphen Substanz in Berührung gebracht letztere in ein dichtes Haufwerk von Krystallen umwandeln, wozu aber in der Regel tagelange Einwirkung nothwendig ist.

Sowohl die amorphe, wie die krystallisirte Substanz haben über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des Dextrose-phenylhydrazins.

1. 0·1251 *g* amorphe Substanz gaben 0·2440 *g* CO_2 und 0·0720 *g* H_2O

2. 0·1935 *g* amorphe Substanz gaben 18·2 cm^3 feuchte N bei 19° und 729 *mm*.

3. 0·1632 krystallisirte Substanz gaben 0·3187 *g* CO_2 und 0·0999 *g* H_2O

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{12}O_5N_2HC_6H_5$
	1	2	3	
C	53·17	—	53·25	53·33
H	6·39	—	6·80	6·67
N	—	10·43	—	10·37.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht, ebenso in heissem, schwieriger in kalten Alkohol, nicht in Äther löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt, es fallen dabei regelmässig amorphe Kügelchen aus. Ganz reine wiederholt umkrystallisirte Substanz kann tagelang dem Lichte ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern, während unreine sehr bald gelb bis braun wird und verharzt. Mit eisessigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung erwärmt scheiden sich alsbald die charakteristischen Nädelchen des Phenylglucasazons aus, dessen Schmelzpunkt bei 206° beobachtet wurde, in concentrirter kalter Salzsäure löst sich reine Substanz nahezu farblos aus, nach kurzer Zeit scheidet sich dann salzsaures Phenylhydrazin ab, kurz die Eigenschaften stimmen völlig mit der Beschreibung von E. Fischer. Dagegen liegt der Schmelzpunkt viel niedrigerer. Fischer gibt ihn mit 144—145° an, ich fand ihn in der Regel bei 115—116°, häufig auch etwas niedriger, in einigen Fällen auch etwas höher bei 117—118°, darüber hinaus aber niemals.

Unter diesen Umständen wäre es gewagt gewesen, diese Phenylverbindung von der Fischer'schen zu unterscheiden, der

Differenz im Schmelzpunkt hätte ja auch ein Druckfehler zu Grunde liegen können, wenn ich nicht einige Male und zum Glück auch beim allerersten Versuch eine zweite Verbindung beobachtet hätte, die nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch sonst erheblich verschiedene Eigenschaften zeigte. Bei jenem schieden sich schon beim ersten Umkrystallisiren neben amorphen grossen Kugeln, zarte Krystallaggregate ab, die nach nochmaligem Umlösen vollständig homogen aussahen, und bei 144—146° sich verflüssigten. Dieselben sehr charakteristischen Krystallisationen vermochte ich dann zwei- bis dreimal aus den alkoholischen Mutterlaugen der früher beschriebenen Modification abzuscheiden, alle Versuche, sie durch Abänderung der Bildungsverhältnisse in grösserer Menge oder gar als Hauptproduct zu gewinnen, blieben aber ohne Erfolg. Da aus der Beschreibung von Fischer nicht sicher hervorgeht, ob die von ihm erwähnten „zarten Krystalle“ analysirt wurden, habe ich die Verbindung verbrannt und dieselben Zahlen erhalten, wie bei der früher beschriebenen.

0·1021 *g* über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·1998 *g* CO_2 und 0·0554 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	53·36	51·33
H	6·01	6·67.

Die Substanz enthält Stickstoff, sie gibt mit eisessigsaurem Phenylhydrazin erwärmt Phenylglucosazon, über ihre Natur kann also kein Zweifel sein.

Die charakteristischen Unterschiede der zwei Modificationen des Dextrosephenylhydrazins, von welchen ich die bei 144—146° schmelzende mit α, die bei 115—116° schmelzende mit β bezeichnen will, sind, abgesehen vom Schmelzpunkte: Die α ist in heissem Alkohol schwerer löslich, und fällt stets krystallinisch in kleinen matten Kryställchen aus, die unter dem Miskroskop als unregelmässige Tafeln erscheinen, die β-Modification ist leichter löslich, aus sehr concentrirter Alkohollösung fällt sie immer amorph aus, krystallisirt bildet sie lange, weiche Nadeln.

Die Existenz zweier isomerer Verbindungen von Dextrose mit Phenylhydrazin ist somit zweifellos, beide entstehen aus der Dextrose durch Austritt von einem Sauerstoffatom, ein Vorgang, der nur unter der Annahme erklärt werden kann, dass die

Dextrose in verschiedenen Formen reagirt unter welchen einmal das innere Anhydrid, das andere Mal der Aldehyd oder siebensäurige Alkohol in Betracht kommen.

Welcher dieser Formen die eine oder die andere Modification des Hydrazins zugehört, ist noch unsicher, vielleicht führen Versuche, die im Gange sind, zu einem Resultat. Die bisher ausgeführten haben anstatt Aufschluss zu geben, die Complication noch vermehrt. Da es wahrscheinlich war, dass wasserfreie Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) bei höherer Temperatur keinerlei Umlagerung geneigt sei, wurde sie ohne Wasserzusatz mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin erwärmt. Schon nach ein und einhalbstündigem Erwärmen war klare Lösung eingetreten, die nach dem Erkalten in der gewöhnlichen Art durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter verarbeitet wurde. Die Hauptmenge des Hydrazins war die β-Modification, die alkoholischen Mutterlaugen schieden aber reichlich die charakteristischen Formen des α-Hydrazins ab; man kann sich, wenn die wasserfreie Dextrose als einheitlich angenommen wird, die gleichzeitige Bildung beider Substanzen wohl nur derart erklären, dass Wasser, das durch Reaction der krystallwasserfreien Dextrose mit Phenylhydrazin gebildet, von unverändertem Traubenzucker aufgenommen wurde, und dann die zweite Modification der Glucose entstanden ist, die dann mit Phenylhydrazin erst wieder in Umsetzung kam. Dafür dass die Phenylhydrazinverbindungen durch Umlagerung in einander übergehen, konnte nicht der geringste Anhaltspunkt beobachtet werden.

Da, wie schon erwähnt, auch die β-Modification in Phenylglucosazon übergeht, ist die Constitution der anhydridartigen Form des Traubenzuckers ausser Zweifel, sie muss ein α-Anhydrid sein, wie es die Eingangs ersichtliche Formel II ausdrückt.

Die Existenz zweier Glucosemodificationen macht es unausweichlich, den siebensäurigen Hexanalkohol zum mindesten als Übergangsform anzunehmen.

Dadurch gewinnen eine Reihe von Vorstellungen, bei welchen dieser und andere siebensäurige Alkohole in ätherartigen Verbindungen angenommen werden, an Berechtigung.

Hat doch Fittig den Rohrzucker als eine Verbindung erklärt, die aus der siebensäurigen Glucose und der siebensäurigen

Laevulose unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist, eine ähnliche Constitution nimmt E. Fischer für den Milchzucker an, Habermann hat ganz analoge Annahmen für manche Glucoside gemacht.

Daran anknüpfend sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, dass auch andere Zucker als die Dextrose, so der Milchzucker, die Maltose, in ihren sogenannten Krystallwasserverbindungen nicht Krystallwasser enthalten, sondern äthylidenglycolartige Körper sind, eine Anschauung, die dem bekannten Verhalten der Zucker in keiner Weise widerspricht.

Bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Untersuchung bin ich von Herrn D. Wiegmann auf das eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

XIII. SITZUNG VOM 23. MAI 1889.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die Akademie mit hohem Erlasse vom 12. d. M. in Kenntniss, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 29. Mai érscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen werde.

Der Secretär legt das von der Boué-Stiftungs-Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in deutscher Übersetzung herausgegebene Werk: „Die europäische Türkei von Ami Boué“ (La Turquie d'Europe par A. Boué. Paris, 1840) vor. (Bd. I und II. Wien, 1889; 8°.).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Rollett in Graz übersendet eine Abhandlung: „Anatomische und physiologische Bemerkungen über die Muskeln der Fledermäuse“.

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Rollett eine von Herrn Dr. Basilius Lwoff aus Moskau im physiologischen Institute der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Über die Entwicklung der Fibrillen des Bindegewebes“.

Prof. R. v. Jaksch in Graz übersendet eine Abhandlung: „Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula in Wien übersendet folgende Mittheilung: „*Pyrgulifera Pichleri* Hörn. in Bulgarien“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz: „Über invariante Gebilde quaternärer Formen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Richard Firbas: „Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn K. Fuchs in Pressburg: Über die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit kugelförmiger Oberfläche."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gruber, W. L., Beobachtungen aus der menschlichen und vergleichenden Anatomie. IX. Heft. (Mit 4 Tafeln.) Berlin, 1889; 4°.

Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz. I. Theil*

von

Dr. **Bohuslav Brauner.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Über das Atomgewicht des Tellurs.

Ich erlaube mir der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften den ersten Theil meiner Untersuchungen mitzutheilen, denen ich in den letzten sechs Jahren den grössten Theil meiner freien Zeit gewidmet habe.

Zur Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung wurde mir von der kaiserl. Akademie zu Ende des Jahres 1887 eine Subvention ertheilt. Es gereicht mir zum besonderen Vergnügen, der hohen kaiserl. Akademie hiermit meinen innigsten Dank zu sagen, da ich ohne dieselbe kaum im Stande gewesen wäre, diese kostspielige Untersuchung weiter zu führen.

Historische Einleitung.

Das Atomgewicht des Tellurs[1] wurde von Berzelius im Jahre 1812 zu 128·9,[2] im Jahre 1818 zu 128·8, im Jahre 1832

---

* Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde der kaiserl. Akademie in einem versiegelten Schreiben am 14. Februar 1889, unter dem Titel: „Über eine Anomalie des periodischen Systems" vorgelegt.

[1] Vergl. die Atomgewichts-Berechnungen von Clarke (Constants of Nature, Part V. Washington 1882), L. Meyer und Seubert (Leipzig 1883), Ostwald (Lehrbuch 1884) und Sebelien (1884).

[2] Die von mir in dieser Abhandlung benutzten Atomgewichte sind O = 16, S = 32·07, Cu = 63·3, Br = 79·963, Ag = 107·938. Die Gründe für die Annahme der Basis O = 16 habe ich vor Kurzem ausführlich entwickelt in den Chemical News (58,307).

zu 128·3 bestimmt, und zwar wurde zu diesem Zwecke Tellur mittelst Salpetersäure oxydirt und in das Tellurdioxyd übergeführt. Im Jahre 1857 erhielt v. Hauer durch Analyse des Kaliumtellurbromids Te = 127·9.

Seit dieser Zeit wurde die Zahl Te = 128 allgemein als das wahre Atomgewicht des Tellurs angenommen.

Im periodischen System der Elemente liegt das Tellur in der VI. Gruppe, 7. Reihe zwischen Antimon = 122 und Jod = 127, und Mendelejeff nahm an, dass das wahre Atomgewicht des Tellurs zwischen diesen Zahlen liege und etwa 125 betragen werde:

Sb	Te	J
122	125	127.

Da aber nach den genauen Bestimmungen von J. P. Cooke einerseits und von Stas andererseits dem Antimon und Jod die folgenden Atomgewichte zukommen: Sb = 119·96, J = 126·86, so sollte das Atomgewicht des Tellurs noch kleiner sein und etwa 123—124 betragen.

Dieser Umstand veranlasste auch Wills,[1] im Jahre 1879 das Atomgewicht des Tellurs von Neuem zu bestimmen. Durch Oxydation des Tellurs mittelst Salpetersäure (I) erhielt Wills Te = 126·63—129·66. Oxydation mit Königswasser (II) ergab Te = 128·09—128·30. Endlich führte die Analyse des Kaliumtellurbromids (III) zu den Zahlen Te = 126·39 — 127·93. Wills zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Tellur nicht zwischen dem Antimon und dem Jod liege, sondern dass es im periodischen System hinter das Jod gestellt werden müsse.

Es sei mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass die für das Atomgewicht des Tellurs nach Wills sich ergebenden Zahlen der Versuchsreihe I (s. oben) um 3·03 Einheiten, der Reihe II um 0·21 und der Reihe III um 1·54 variiren, während die Maximal- und Minimalwerthe aller drei Versuchsreihen eine Differenz von 3·27 Einheiten zeigen, und so dürfte es als etwas gewagt anzusehen sein, aus so wenig übereinstimmenden Versuchen den obigen theoretisch wichtigen Schluss zu ziehen.

---

[1] Wills, Chem. Soc. Journ. 1879. 704—713.

In Anbetracht des Umstandes, dass in derselben Weise, als die Elemente im periodischen System auf einander folgen, auch ihre Atomgewichte zunehmen, ein Umstand, der es vor Kurzem Basaroff[1] ermöglichte, dieser egelmässige Zunahme mathematisch und besonders schön graphisch zur Anschauung zu bringen, habe ich das Atomgewicht des Tellurs einer eingehenden Revision unterzogen. Ich habe gehofft, für dasselbe eine kleinere Zahl als $J = 126 \cdot 86$ zu erhalten, da in einer ganzen Reihe von Fällen, wenn ein Element zuerst ein in das periodische System nicht passendes Atomgewicht zeigte (oder gezeigt hätte, wäre das System bekannt gewesen), es sich später noch stets herausstellte, dass der Fehler nicht in dem periodischen System, sondern in der ungenauen Bestimmung des Atomgewichtes liegt. Dies gilt von Li, Be, Sc, Ti, V, Co, Ga, Y, Nb, Mo, Ru, In, Sb, Cs, La, Ce, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Th und U, also nahezu einem Drittel aller Elemente.

Darstellung des Materials.

Das zu meinen Versuchen dienende Tellur wurde aus Material zweierlei Art dargestellt. Zuerst dienten dazu ungarische Tellurerze: Nagyagit, Sylvanit und Petzit. Die pulverisirten Erze wurden zunächst mit verdünnter und dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht (Berthier), um die meisten werthlosen Beimischungen zu entfernen. Nach Behandlung des Rückstandes mit Königswasser blieb — neben Gangart — nur Blei- und Silberchlorid ungelöst zurück. Nun wurde nach dem Vorschlage von Stolba[2] die Lösung mit Wasser verdünnt, um den grössten Theil des Tellurs als tellurige Säure (?) abzuscheiden, wobei aber gefunden wurde, dass mit dem Tellurigsäurehydrat und Telluroxychlorid bedeutende Mengen fremder Metalle, besonders Kupfer, als basische Tellurite, niederfallen.

Nach Ausfällen des Goldes mittelst Eisenvitriol wurde das Tellur aus der Lösung nach Stolba durch Eisenblech, unter Zusatz von Zinnchlorür, gefällt.

Derselbe Chemiker schreibt ferner vor, das durch Eisen gefällte rohe Tellur nach Oxydation mittelst Königswasser, sowie die rohe tellurige Säure durch Kochen mit Natriumcarbonat auf-

---

[1] Basaroff, Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1887. 61—73.

[2] Stolba, Listy Chemické VI. 216.

zulösen. Dies gelingt aber nur theilweise, weil die anwesenden Schwermetalle, besonders das Kupfer, als basische Tellurite ungelöst bleiben und denselben durch anhaltendes Kochen mit Soda das Tellur nicht mehr entzogen werden kann. Ein Theil des Kupfers geht dagegen in Lösung über, und wenn man nun nach Stolba das Tellur mit Traubenzucker reducirt, so fällt das Kupfer als Oxydul mit dem Tellur nieder. Durch Schmelzen des so gefällten Tellurs mit Salpeter ist es mir nicht gelungen, die das Tellur verunreinigenden Metalle aus demselben zu entfernen.

Da sich also nach obiger Methode das Tellur nicht völlig reinigen lässt, und überdies das Auskochen der Erze mit Salzsäure eine sehr lästige Operation ist, so wurde die Darstellung des Tellurs aus Tellurerzen verlassen.

Das zweite Rohmaterial zur Darstellung des Tellurs bildete ungarisches Rohtellur. Die Schwermetalle der ersten Gruppe durch Schmelzen mit Soda und Schwefel zu entfernen, erwies sich als nicht zweckmässig, weil beim Behandeln der Schmelze mit Wasser beinahe alles Kupfer und der grösste Theil des Bleies als in dem Natriumsulfotellurat lösliche Sulfosalze in Lösung gehen und beim Behandeln der Lösung mit Säuren neben Tellurtrisulfid wieder gefällt werden, eine bisher wenig bekannte Thatsache. Es wurde desshalb zur Darstellung des reinen Tellurs aus käuflichen, sowie aus dem oben bei der Bearbeitung der Tellurerze nach Stolba erhaltenen Rohtellur das folgende Verfahren angewendet.

Das Rohtellur wurde in grossen Kolben mit Salzsäure übergossen und unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure oxydirt, bis die ursprüngliche schwarze Farbe des Pulvers verschwunden war. Die erhaltene grünlichweisse Masse wurde nun mehrere Mal mit Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Nach Behandeln des Rückstandes mit heisser Salzsäure wird mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, so dass sich zwar das anwesende Bleichlorid, nicht aber tellurige Säure abscheidet. Es wird vorgeschlagen, das noch in Lösung befindliche Blei durch verdünnte Schwefelsäure auszufällen, aber in dem vorliegenden Falle entstand in der Flüssigkeit, aus der sich das Bleichlorid nach einigen Tagen abgesetzt hatte, durch Schwefelsäure kein Niederschlag.

Nun wurde die salzsaure Lösung zuerst mit gesättigter schwefeliger Säure etwas verdünnt und dann bei 60—70° gasförmige schwefelige Säure eingeleitet. Dabei fällt das Tellur mit einem Theile des in Lösung befindlichen Kupfers und Bleies gemischt nieder, während die übrigen Verunreinigungen in der von Kupfer dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit gelöst bleiben. Nach dem Auswaschen, Filtriren und Trocknen beträgt das Gewicht des so erhaltenen Tellurs ungefär 53 p. C. des ursprünglichen Rohtellurs.

Um nun das Tellur von den noch beigemengten Metallen und dem etwa darin vorhandenen Selen (dessen Gegenwart in dem Material nachzuweisen mir übrigens trotz mehrerer Versuche nicht gelungen ist) zu befreien, wurde es in vielen Portionen mit dem fünffachen Gewichte Cyankalium in grossen Rose'schen Porcellantiegeln im Wasserstoffstrome geschmolzen, bis die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wird die Masse aus dem Tiegel herausgenommen und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufgehoben, und, wenn mehrere Kilogramme der Schmelze erhalten wurden, in einem mit Wasser gefüllten und wohlverschlossenen Gefässe unter möglichstem Luftabschlusse gelöst. Die erhaltene Lösung des Tellurkaliums besitzt eine schöne dunkel weinrothe Farbe. In dem übrigens unbedeutenden unlöslichen Rückstande befindet sich ein Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle neben etwas durch Einwirkung von Luft ausgeschiedenem Tellur, dessen Menge bei der unumgänglichen Filtration in freier Luft noch zunimmt. Durch die filtrirte Lösung wurde nun in einer geräumigen Flasche mit Hilfe der Wasserluftpumpe Luft hindurchgesogen, wobei sich bei Verwendung grösserer Mengen von Material erst nach tagelangem Durchleiten von Luft alles Tellur im krystallinischen Zustande ausscheidet. In der nun farblos gewordenen stark alkalischen Lösung ist neben etwas oxydirtem Tellur alles Kupfer als Kaliumkupfercyanür vorhanden. Selen konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Das filtrirte und gewaschene Tellur wird nach dem Trocknen auf Porcellanschiffchen vertheilt und in einer weiten böhmischen Glasröhre im Wasserstoffstrome bei starker Rothgluth portionweise destillirt. Um das condensirte geschmolzene Tellur zu sammeln, wird das untere Ende der geneigten, mit Drathnetz umwickelten Glasröhre nach aufwärts gebogen. Sollte sich beim

Trocknen des Tellurs etwas davon zu Tellurdioxyd oxydirt haben, so wird das letztere, wie besondere mit reinem Tellurdioxyd angestellte Versuche gezeigt haben, vollständig reducirt. Nach beendeter Operation und Zerschlagen der Röhre findet man in den (an das Glas angeschmolzenen und meistens vernichteten) Porzellanschiffchen einen geringen aus etwas Kohle und den nicht flüchtigen Telluriden der Schwermetalle bestehenden schwarzen Rückstand.

Das destillirte Tellur bildet eine silberglänzende, krystallinische Masse, welche sich in reiner Luft nicht verändert. Der bei der Destillation zugleich gebildete Tellurwasserstoff zersetzt sich zum grössten Theile zu prachtvollen, mitunter centimeterlangen Krystallnadeln; doch entweicht aus der Röhre während der Destillation mit dem Wasserstoff stets ein ungemein übelriechendes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, welches sich dem Tellurwasserstoff ähnlich verhält.

Das auf diese sehr kostspielige Weise erhaltene Tellur entspricht den bei gegenwärtigem Zustande unseres Wissens an seine Reinheit gestellten Bedingungen, da es sich bei nochmaliger Destillation im Wasserstoffstrome ohne Rückstand verflüchtigt und es auch auf andere Weise nicht gelingt, die Gegenwart fremder bekannter Elemente darin nachzuweisen.

Bestimmung des Atomgewichts.

Es war meine Absicht, das Atomgewicht des Tellurs nach möglichst vielen, von einander unabhängigen Methoden zu bestimmen, doch zeigte es sich später, dass die meisten dieser Methoden mit Fehlern behaftet sind. Das Tellur kommt in dieser, sowie auch in manch' anderer Beziehung, wie ich im Laufe dieser Untersuchung zeigen werde, seinem nächsten Atomanalogon, dem Antimon sehr nahe, von dem Berzelius[1] im Jahre 1812 sagte: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer gewesen ist constante Resultate zu erhalten, gearbeitet."

---

[1] Berzelius, Schweigger's Journal VI. 149.



Die bei dieser Untersuchung verwendeten Reagentien, wie Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure waren aus Platingefässen fractionirt rectificirt, das Wasser durch Destillation mit alkalischem Permanganat unter Kühlung mit einem Platinkühler gereinigt.

A.) Überführung des Tellurs in das Dioxyd.

Zur Oxydation des Tellurs wurde *a)* Salpetersäure, *b)* Königswasser verwendet.

A. a) Oxydation mit Salpetersäure.

Das feingepulverte Tellur wurde im Versuch 1 und 2 im Platintiegel mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worin es sich leicht löst. Dabei hielt man den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Nach beendeter Reaction wurde der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und dann allmählig bis 400° erhitzt, wobei man jedoch bemerkte, dass die letzte Spur von Salpetersäure bei einer Temperatur fortgeht, bei welcher sich ein Theil des festen Tiegelinhaltes auf das den Tiegel bedeckende Uhrglas verflüchtigt.

Versuch 3 wurde in einem vorher mit Königswasser behandelten Kolben aus böhmischem Glase ausgeführt. Da es aber zuweilen geschieht, dass kleine Mengen von Tellur von Salpetersäure ungelöst bleiben, und die Methode keine constanten Resultate liefert, so wurde dieselbe verlassen.

Versuch Nr.	Tellur *g*	Tellurdioxyd *g*	Atomgewicht Te =
1.	1·9509	2·4437	126·7
2.	0·6212	1.1523	127·6
3.	1·2947	1·6267	124·8

A. b) Oxydation mit Königswasser.

Gewogene Mengen reinen pulverförmigen Tellurs wurden in einem vorher mit Königswasser anhaltend gekochten Kölbchen

(Fig. 1 *a*) mit Salzsäure übergossen und durch allmähligen Zusatz von Salpetersäure oxydirt. Da aber durch die entweichenden Gase bedeutende Mengen von Tellurlösung fortgeführt werden, so wurde der Kolbenhals mit einem in denselben eingeschliffenen Kugelapparat *b*, dessen ausgezogenes Ende in ein kleines Becherglas mit Wasser oder Säure tauchte, und in welchem die mitgerissenen Tröpfchen beim Passiren der darin enthaltenen Flüssigkeit sich condensirten, verschlossen. Die übrige Einrichtung dieses einfachen Apparates, welcher im Laufe dieser Untersuchung wiederholt angewendet wurde, wenn es sich darum handelte, gewogene Mengen von Substanzen, bei deren Lösung mit den entweichenden Gasen etwas fortgeführt werden könnte, ohne Verlust aufzulösen, ist aus der Zeichnung Fig. 1 verständlich.

Da beim Eindampfen der Lösung des Tellurs in Königswasser etwas Tellurtetrachlorid sich verflüchtigt, ein Umstand, der von Wills ausser Acht gelassen wurde, und ausserdem Spuren organischer Substanzen aus der Luft in das Tellurdioxyd gelangen, wodurch das letztere bei starkem Erhitzen reducirt werden könnte, so wurde das die Tellurlösung enthaltende Kölbchen (Fig. 2 *a*) in ein Luftbad *b*, über dessen Boden sich ein Schirm von Asbestpappe *c* befand, gestellt, mit einem luftdicht eingeschliffenen Aufsatz einer Drechsel'schen Waschflasche *d* verschlossen, und in einem Strome darüber gesogener reiner Luft eingedampft. Die einströmende Luft passirte Kalilauge *e*, eine lange Schicht von Baumwolle *f*, ein Gefäss mit Schwefelsäurebimstein *g* und trat in das Kölbchen durch eine zum Glühen gebrachtes Platin enthaltende Röhre *h* warm und trocken ein. Die einzelnen Theile des ziemlich complicirten Apparates waren unter völliger Vermeidung von Kork oder Kautschuk durch luftdichte Schliffe oder durch Anschmelzen mit einander verbunden. Die ausströmenden Dämpfe wurden in einem gekühlten Will-Varentrapp'schen Kugelapparat *i* und einer etwas Wasser enthaltenden Waschflasche *k* condensirt, und man fand darin immer mehrere Milligramme Tellur vor. Wurde nun dieser Theil der Tellurlösung unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, so fand keine Verflüchtigung von Tellur statt und man konnte dieses Tellur in das sub *B* und *C* beschriebene basische Sulfat überführen und als solches wägen.

Der durch Vernachlässigung dieses verflüchtigten Antheiles verursachte Fehler ergibt das Atomgewicht um 1·2 Einheiten höher!

Nach Verjagen des Königswassers wurde der Inhalt des Kolbens ebenfalls in einem Strome reiner Luft bei etwa 110° wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schliesslich bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher Tellursäure in Tellurdioxyd übergeht. Ich fand jedoch, dass bei etwa 450° etwas Tellur als weisser Dampf sich zu verflüchtigen beginnt, und dass das im Kolben hinterbleibende „Tellurdioxyd" beim Auflösen in Salzsäure einen geringen, selbst beim Kochen darin unlöslichen Rückstand hinterlässt.

Versuch Nr.	Tellur *g*	Tellurdioxyd *g*	Atomgewicht Te =
4.	2·3092	2·9001	125·0
5.	2·8153	3·5332	125·5
6.	4·0176	5·0347	126·4
7.	3·1613	3·9685	125·3
8.	0·8399	1·0526	126·4

B. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.

Nachdem es Marignac[1] gelungen ist, durch Überführen des Wismuthoxyds in das Sulfat das Atomgewicht des Wismuths zu bestimmen, versuchte ich dieselbe Methode auf das Tellur anzuwenden.

Zu diesem Zwecke wurde Tellurdioxyd in Salzsäure gelöst und auf je zwei Moleküle mit etwas mehr als einem Molekül destillirter Schwefelsäure versetzt. Beim Eindampfen und Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure (bei etwa 400°) bleiben glänzende Krystalle des Salzes Te_2O_4, SO_3 oder Te_2SO_7 zurück. Es ist auffallend, dass man bei der Ausführung der Operation in Platintiegeln ziemlich constante Resultate erhält (vergl. Versuch 9, 10, 11), während man in Glas- und Porzellangefässen aus dem basischen Sulfat die im Überschuss zugesetzte Schwefelsäure nicht

---

[1] Marignac, Arch. Sc. Phys: Nat. (3) 10. Separatabdruck, S. 6.

verjagen kann, ohne dass sich dabei ein Theil des Sulfats zersetzt, wodurch die Resultate zu hoch werden. (Versuch 12 und 13.)

Versuch Nr.	Tellurdioxyd g	Tellursulfat g	Atomgewicht Te =
9.	2·4437	3·0570	127·5
10.	1·0526	1·3202	125·5
11.	1·1523	1·4461	125·0
12.	5·0239	6·2182	136·4
13.	2·9818	3·7197	129·4

C. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.

Das Tellur wurde zunächst in das Dioxyd und das letztere. wie oben, in das Sulfat umgewandelt. Die Versuche 14—19 wurden im Platintiegel, der Versuch 20 im Glaskölbchen ausgeführt. Die Methode wurde verlassen, weil es trotz aller Vorsicht nicht gelungen ist constante Resultate zu erhalten.

Versuch Nr.	Tellur g	Tellursulfat g	Atomgewicht Te =
14.	1·9509	3·0570	127·1
15.	0·9212	1·4461	126·4
16.	0·8399	1·3202	125·9
17.	0·5836	0·9166	126·2
18.	0·5243	0·8261	125·1
19.	1·5464	2·4405	124·6
20.	5·1674	8·0271	130·0

Von den 20 bisher ausgeführten Versuchen hatten volle 14 für das Atomgewicht des Tellurs eine Zahl ergeben, welche kleiner ist als das Atomgewicht des Jods, indem annähernd Te = 125 gefunden wurde. Drei Zahlen (129—136) treten als offenbar zu hoch aus der Versuchsreihe heraus, und nur drei Versuche ergeben Zahlen Te = 127·6, 127·5 und 127·1, welche aber noch kleiner sind als die bisher giltige Zahl Te = 128. Ich versuchte noch andere Methoden anzuwenden, um die Frage zu entscheiden, ob das wahre Atomgewicht des Tellurs wirklich kleiner sei als das des Jods, wie man anzunehmen berechtigt wäre, ohne die auffallenden Unterschiede der sonst fehlerfrei scheinenden Methoden zu berücksichtigen.

D. Synthese des Tellursilbers.

Die Analogie zwischen Tellur und Schwefel, welche beide derselben natürlichen Gruppe angehören, lies erwarten, dass es gelingen würde, die Synthese des Tellursilbers in derselben Weise auszuführen, wie man durch Überleiten von Schwefeldampf über metallisches Silber Schwefelsilber erhält.

Zu diesem Zwecke wurde chemisch reines Silber (Darstellung s. unten) in ein gewogenes Schiffchen gebracht und in einer Porzellanröhre bei starker Rothgluth Tellurdampf darüber geleitet, welcher durch Erhitzen eines zweiten in demselben Rohr vor dem Silber befindlichen und Tellur enthaltenden Schiffchens generirt wurde. Über beide Schiffchen wurde Kohlensäure geleitet. Dieselbe wurde bereitet aus Marmor, welcher vorher durch längeres Evacuiren unter Wasser von mechanisch eingeschlossener Luft befreit wurde, und aus verdünnter Salzsäure. Das dem Kipp'schen Apparat entströmende Gas wurde zuerst durch eine lange, schief geneigte, mit einem dünnen Brei von Natriumcarbonat getränkte Glasperlen enthaltende Röhre, dann über eine Schicht von erhitztem Natriumcarbonat und endlich, um die letzte Spur von Salzsäure sowie den Sauerstoff zu entziehen, über erhitzten feinen Silberdraht (Tressensilber) und Kupferdrathnetz geleitet. Nach dem Trocknen strich die Kohlensäure über Tellur und mit dessen Dampf beladen über das Silber. Nach dem Erkalten der Röhre fand man das ursprüngliche Silber in eine glänzende geschmolzene, krystallinische Masse von Tellursilber Ag_2Te verwandelt.

Vers. 21. 1·1434 *g* Silber lieferten 1·8019 *g* Tellursilber (enthaltend 0·6585 Te). Daraus Te = 124·3.

Da hier möglicherweise ein Theil des Silbers der Wirkung von Tellurdampf entzogen blieb, so wurde eine neue Portion Silber mit einer überschüssigen Menge von pulverförmigem Tellur gemischt und im Kohlensäurestrome zuerst geschmolzen, dann stark geglüht. Es wurde gefunden, dass bei der Hitze eines gewöhnlichen Verbrennungsofens das erhaltene Tellursilber desto weniger spröde und desto schwerer schmelzbar ist, je mehr seine Zusammensetzung der Formel Ag_2Te sich nähert und beim Erreichen dieser Zusammensetzung schmilzt die Masse nicht mehr.

Versuch 22. 0·5382 *g* Silber lieferten:

	Dauer des Glühens in Stunden	Tellursilber *g*	Atomgewicht Te =
a)	4	0·8607	129·5
b)	7	0·8589	128·6
c)	15	0·8560	127·5

Um das im Inneren der geschmolzenen Masse etwa noch eingeschlossene überschüssige Tellur zu entfernen, wurde das Tellursilber zerrieben und durch weitere fünf Stunden geglüht. Es kam nicht mehr zum Schmelzen und sein Gewicht betrug 0·8513 *g*, woraus Te = 125·6.

Versuch 23. 1·0796 *g* Silber wurde mit überschüssigem Tellur gemischt und in derselben Weise zur Rothgluth erhitzt. Nach drei Stunden erhielt man 1·8906 *g* Tellursilber, nach elf Stunden 1·7194 *g*. Beim Glühen im Wasserstoffstrome geht keine Reduction vor sich, sondern es resultirte 1·7187 *g* Tellursilber, woraus Te = 127·8.

Versuch 24. Das Glühen wurde im Fletcher'schen, mit oder ohne Gebläse betriebbaren Röhrenofen (Tube Furnace), in welchem man eine Porzellanröhre leicht und schnell zur starken Gelbgluth erhitzen kann, vorgenommen. So hoch darf jedoch die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sonst das Porzellanschiffchen mit der Porzellanröhre zu einer festen Masse zusammenschmilzt. Das Silber und Tellur enthaltende Schiffchen wurde eine halbe Stunde zur Rothgluth, dann nur zehn Minuten etwas unter volle Gelbgluth erhitzt.

0·4917 *g* Silber lieferten 0·7835 *g* Tellursilber, woraus Te = 128·1.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass das Verjagen des überschüssigen Tellurs aus dem Silberpolytellurid bei einem Punkte beinahe aufhört, bei welchem die Verbindung auf zwei Atome Silber 127·5 bis 128·1 Tellur enthält. Vergrössert man jedoch die Oberfläche des Tellursilbers durch Zerreiben, so wird nach und nach das Tellursilber unter Verflüchtigung des Tellurs dissociirt.

Die partielle Synthese des Tellursilbers eignet sich aus diesem Grunde nicht zur genauen Atomgewichtsbestimmung des Tellurs.

E. Synthese des Tellurkupfers.

Das Kupfer verbindet sich mit Tellur noch viel begieriger als das Silber, so dass die, wie oben dargestellte, der Zusammensetzung Cu_2 Te sich nähernde Verbindung beim Überleiten von frischem Tellurdampf bei Rothgluth an Gewicht zunimmt, und zwar geht diese Absorption viel besser im Wasserstoff, als im Kohlensäurestrome vor sich.

Das zu den Versuchen nöthige Kupfer wurde nach Hampe[1] durch Elektrolyse einer Kupferlösung, aus der die übrigen Verunreinigungen durch partielle Fällung mit Kalihydrat entfernt waren u. s. w. dargestellt. Vor dem Versuche wurde das Kupfer im Wasserstoff geglüht und im Kohlensäurestrome erkalten gelassen.

Da das Tellurkupfer überschüssiges Tellur, womit das Kupfer interessante höhere Telluride (Verbindungen und Legirungen) bildet, viel schwieriger verliert als das Tellursilber, so musste das Glühen im Kohlensäurestrome bei voller Gelbgluth des Fletcher'schen Gebläse-Röhrenofens vorgenommen werden. Um aber ein Zusammenschmelzen des Porzellanschiffchens mit der Porcellanröhre zu verhindern, wurde zunächst der Boden der Porzellanröhre mit durch Säuren gereinigten Seesand (Calaissand) bedeckt, dann das Kupfer enthaltende kleinere Porzellanschiffchen in ein bis an den Rand mit Calaissand gefülltes grösseres Schiffchen gelegt und beide Schiffchen auf die Sandunterlage des Porzellanrohrs geschoben. Nun wurde das Kupfer im Kohlensäurestrome zur Rothgluth erhitzt, dann durch Erhitzen eines dahinter liegenden, Tellur enthaltenden Schiffchens Tellurdampf darüber geleitet, und endlich die Hitze auf bestimmte Zeit zur vollen Gelbgluth gesteigert. Das Schiffchen mit Tellurkupfer wurde gewogen und von neuem geglüht.

Von den zahlreichen, bei verschiedener Temperatur ausgeführten Versuchen führe ich nur einen als Beispiel an.

Versuch 25. Das Glühen wurde zur vollen Gelbgluth gesteigert. Man sieht aus der folgenden Zusammenstellung, dass die in einer Minute stattfindende Gewichtsabnahme desto geringer

[1] Hampe, Zeitschr. anal. Chem. 1874. 352.

ist, je mehr sich die Zusammensetzung der Formel Cu_2 Te nähert. Aus 0·5033 *g* Kupfer wurde erhalten:

Dauer des Erhitzens zur Gelbgluth	Tellurkupfer *g*	Verlust an Te per Minute	Atomgewicht Te =
a) 5 Minuten	1·3136	—	—
b) 15 „	1·0533	0·0078	—
c) 25 „	1·0207	0·0033	130·2
d) 30 „	1·0108	0·0020	127·7
e) 35 „	1·0044	0·0013	126·1

Das im Kohlensäurestrome dargestellte und geschmolzene Tellurkupfer stellt eine schön fahlblaue, krystallinische Masse dar, welche im Versuche *e* an der Oberfläche blasig erschien, ein Beweis, dass der Verbindung Cu_2 Te bereits etwas freies Kupfer beigemengt war.

Wird das Tellurkupfer durch anhaltendes Erhitzen des Gemisches zur Rothgluth im Wasserstoffstrome dargestellt, so besteht es aus kleinen stahlglänzenden Rhomboëdern.

F. Synthese des Tellurgoldes.

Gold legirt sich ebenfalls von dem Verhältnisse Au_2: Te angefangen mit steigenden Mengen von Tellur in allen Proportionen. Beim Erhitzen der Legirungen zur Rothgluth im Kohlensäurestrome entweicht das Tellur rasch über jenes Verhältniss hinaus, ohne dass sich dann eine gleichförmige Legirung bildet, sondern man findet im Schiffchen ein Gemisch von silberglänzendem Tellurgold Au_2 Te neben freiem Golde.

Die übrigen von mir erhaltenen Resultate haben für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung; sie zeigen nur, dass aus den Synthesen des Tellurgoldes das Atomgewicht des Tellurs nicht abgeleitet werden kann.

Alle hier kurz erwähnten metallischen Telluride bilden interessante Übergänge von Legirungen zu Verbindungen nach festen Verhältnissen, und ich möchte, wenn es möglich ist, dieselben später eingehender untersuchen.

Diese Synthesen bestätigen ferner den von Beketoff[1] in den Jahren 1859 und 1865 ausgesprochenen Grundsatz, dass die Affinität von zwei sonst heterogenen Elementen zueinander desto grösser ist, je mehr die in Verbindung tretenden Gewichtsmengen (Massen) einander gleich sind. Die Affinität zum Tellur nimmt in der folgenden Reihe mit steigendem Atomgewicht des Metalls ab:

$$Cu_2 : Te = 126 : 126$$
$$Ag_2 : Te = 216 : 126$$
$$Au_2 : Te = 394 : 126$$

und zugleich sehen wir, dass diejenige Verbindung auch in der Hitze am beständigsten ist, bei welcher die Gewichte der sich verbindenden Körper am annäherndsten gleich sind.

G. Analyse des Tellurdioxyds.

Pettersson und Ekman[2] bestimmten das Atomgewicht des Selens durch Reduction des Selendioxyds in chlorwasserstoffsaurer Lösung mit schwefliger Säure und Wägen des erhaltenen Selens. Ich versuchte auf dieselbe Weise das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen.

Zur Darstellung von reinem Tellurdioxyd wurde reines destillirtes Tellur in Königswasser gelöst, die Lösung mehrere Mal mit destillirter Salpetersäure eingedampft und die erhaltene tellurige Säure in kleinen Portionen im Platintiegel geschmolzen. Nach kurzem Schmelzen erhält man das Tellurdioxyd als milchweisse spröde, krystallinische Masse, welche aber durch Aufnahme von Spuren Platin gelb bis bräunlichgelb wird, wenn das Schmelzen etwas länger fortgesetzt wird.

Das Auflösen gewogener Mengen des gepulverten Dioxyds in Salzsäure geschah, um einen Verlust durch Verflüchtigung des gebildeten Chlortellurs zu verhindern, in dem in Figur 1 abgebildeten Glasapparate. Die erhaltene gelbe Lösung wurde in

---

[1] Beketoff. Untersuchungen über die Erscheinungen der Verdrängung, Charkoff 1865 (russisch).

[2] Pettersson und Ekman. Nova Acta. Reg. Soc. Upsal. III. Separatabdruck.

dem Kölbchen mit gesättigter schwefeliger Säure versetzt, wobei sich das Tellur oft in so feinvertheiltem Zustande ausscheidet, dass die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte dunkel-grünlich-blau, blau oder violett erscheint.[1] In die auf 60—70° erhitzte Flüssigkeit wurde dann noch längere Zeit schwefelige Säure eingeleitet, wobei sich freies Tellur, zu Klumpen zusammengeballt, ausscheidet.

Der Inhalt des Kölbchens wurde nun noch einige Zeit gelinde erwärmt, um die Reduction vollständig zu machen und nach dem Erkalten in demselben Kölbchen durch Decantation zuerst mit schwefeligsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser sechs- bis achtmal gewaschen und die decantirte Flüssigkeit in einem Becherglase aufgehoben und später filtrirt. Durch wiederholte Versuche fand ich, dass dieses feinvertheilte Tellur schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so dass ein kleiner Theil durch Berührung mit der zuerst saueren Waschflüssigkeit aufgelöst wird. Die eingedampfte Waschflüssigkeit liefert beim Behandeln mit schwefeliger Säure immer einige Milligramme Tellur.

Diese Neigung des feinvertheilten Tellurs zur Oxydation ist so gross, dass beim Übergiessen desselben mit Salzsäure schon nach kurzem Stehen an der Luft bedeutende Mengen als Tellurtetrachlorid in Lösung gehen, während das Tellur an und für sich in Salzsäure unlöslich ist. Noch begieriger wird der Sauerstoff bei 100° absorbirt, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 26. 3·8745 *g* Tellurdioxyd lieferten auf obige Weise reducirt und auf gewöhnlichem Filter durch zwei Stunden bei 110° getrocknet:

a) 3·1245 *g* = 80·63 % Tellur (die Theorie verlangt 79·95). Vergl. *H.*

b) 3·1279 *g* = 80·71 % Te nach weiteren sechs Stunden und

c) 3·1396 *g* = 81·01 % Te nach weiteren sechs Stunden.

Die Gewichtszunahme des Tellurs beim Trocknen in luftverdünntem Raume ist ebenfalls bedeutend und der einmal gebundene Sauerstoff lässt sich erst beim Erhitzen des Tellurs

[1] Ich habe keine Angabe über die Farbe dünner Schichten von Tellur finden können. Das Selen ist unter gleichen Bedingungen prachtvoll blau durchscheinend.



im Wasserstoffstrome zum Schmelzen entfernen, das heisst bei einer Temperatur, bei welcher das Tellur zu verdampfen beginnt.

Auch das im Kohlensäurestrome getrocknete Tellur gab beim Schmelzen im Wasserstoffstrome deutliche Wassertropfen, zum Beweis, dass es sich beim Auswaschen oberflächlich oxydirt hatte. Aus diesem Grunde war es nothwendig, das Tellur möglichst schnell auszuwaschen und zu filtriren. Da aber das feinvertheilte Tellur durch Glaswolle, Asbest, ja selbst künstlichen Bimstein hindurchgeht, das Arbeiten mit gewogenen Papierfiltern aber keine genauen Resultate liefern kann und ausserdem dabei das Tellur mit der Luft in Berührung gelangt, so wendete ich die Methode der „verkehrten Filtration“ (reversed filtration) an.

Ich gebe hier eine kurze Beschreibung des von Munroe[1] herrührenden und von J. P. Cooke[2] und Thorpe[3] ausgebildeten Verfahrens mit einigen Modificationen, um die Aufmerksamkeit meiner österreichischen Fachgenossen auf dieses praktische, bei uns unbekannte Verfahren, welches einen willkommenen Ersatz für das Arbeiten mit gewogenen Filtern bildet, zu lenken.

Über die verkehrte Filtration.

Man braucht dazu eine „Rose“ aus Platin von der in Figur 3 abgebildeten Grösse,[4] deren flacher, polirter Boden von $^{15}/_{16}$ englischer Zoll (= 2·4 *cm* Durchmesser) eine Anzahl runder 0·5 *mm* grosser Löcher besitzt. Man schneidet mit Hilfe einer Kupferschablone und einer sehr scharfen Scheere aus nicht zu dünnem mit Salzsäure ausgelaugtem schwedischen Filtrirpapier runde Scheiben, die ein wenig kleiner sind als der Boden der Rose. Nachdem man diese Filterchen im Porzellantiegel bei 100° getrocknet und gewogen,[5] legt man sie auf die Rose und befeuchtet

---

1 Munroe, Am. Journ. of Science, May 1872.

2 Cooke, Proc. Amer. Academy. Vol. XII. Separatabdruck, S. 129.

3 Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1885, p. 123.

4 Von der Firma Johnson, Matthey & Co. in London für 13 bis 15 Shillings zu beziehen.

5 Das Gewicht der Filterchen beträgt 0·017—0·020*g* und ändert sich bei der Wägung praktisch nicht. Man kann eine grössere Menge der mit Bleistiftzahlen bezeichneten Filterchen auf einmal trocknen und nach der Wägung vorräthig halten.

sie mit Wasser, so dass sie an der durchlöcherten Fläche festhaften und alle Öffnungen bedecken.

Die Rose Fig. 4 *a* wird mit Hilfe eines Stückchens engen Kautschukschlauches *b* an das ausgezogene bis auf ihren Boden reichende Glasrohr *c* befestigt, so dass das Papierfilter horizontal zu liegen kommt und die Rose leicht abgenommen werden kann. Das andere Ende des Glasrohres *c* mündet in das unter einer Glasglocke *d* befindliche Becherglas *e*, in welches durch Evacuiren der Glocke mittelst der Wasserluftpumpe die Flüssigkeit ohne Verlust filtrirt werden kann. Man giesst die zu filtrirende Flüssigkeit in einen etwa 50 cm^3 fassenden Porzellantiegel *f*, der sich im oberen abnehmbaren Theile *g* des mit Zahn und Trieb versehenen Gestelles[1] *h* befindet. Man richtet die Dimensionen der Glasröhre *c* so ein, dass bei tiefstem Stande des Tiegels die Rose über demselben schwebt, während bei der Filtration durch Heben des Tiegels die Rose mit dem Filter bis an den Boden des Tiegels angedrückt werden kann.

Bei der Operation selbst bringt man die von einem Niederschlage decantirte Flüssigkeit, oder, wenn die Menge des Niederschlages gering ist, die ganze Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in den Tiegel und hält durch Heben des Tiegels die Rose und das Filter mit der Oberfläche des Tiegelinhaltes in Berührung, wobei die filtrirte Flüssigkeit in das in der evacuirten Glocke befindliche Becherglas gelangt. Nach völligem Auswaschen des Niederschlages wird die Rose mit dem Filter an den Boden des Tiegels gedrückt und der so beinahe trockengesaugte Niederschlag sammt Rose, Filter und Tiegel nach dem Trocknen am besten gegen einen gleichen Tiegel als Tara gewogen. Auf diese Weise lassen sich z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen noch Milligramme Arsensulfid rasch und genau bestimmen.

Nun wurde die vom Tellur decantirte Waschflüssigkeit mit Hilfe der „Platinrose“ abgesogen, das Tellur im Tiegel mit Alkohol gewaschen, der Tiegel sofort in ein Luftbad gebracht und das Tellur im Wasserstoffstrome getrocknet.

[1] Mir wurde dieses Gestell in ausgezeichneter Ausführung von der Firma Jos. & Jan. Frič, Prag N, geliefert.



Die so ausgearbeitete Methode liess auf Erfolg hoffen, doch stellte sich wieder ein anderer Übelstand ein, der darin bestand, dass das Tellur beim Fällen etwas Schwefelsäure, ja selbst Salzsäure, wahrscheinlich als Tellurdichlorid, mit sich niederreisst, von denen es sich auch durch lange fortgesetztes Waschen nicht befreien lässt, und welche erst beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf etwa 300°, zum grössten Theile aber kaum vollständig, entweichen.

So modificirt, erlaubt die Methode eine ziemlich genaue Bestimmung des Tellurs auszuführen, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 27. 2·5489 *g* Tellurdioxyd lieferten nach der Reduction mit schwefeliger Säure und Trocknen im Wasserstoffstrome in dem zur Fällung dienenden Kolben bei 130°: *a)* 2·0389 *g* Tellur, während aus dem Filtrate noch *b)* 0·0047 *g* Tellur erhalten wurden. Das Tellur *(a)* wurde nun in dem mit eingeschliffenem Drechsel'schen Aufsatz versehenen Kölbchen im Wasserstoffstrome auf 300° erhitzt, wobei die entweichenden saueren Dämpfe eine Silberlösung weiss fällten, ein Beweis, dass Salzsäure, aber kein Tellurwasserstoff entweicht. Die Gewichtsabnahme betrug 0·0062 *g*. Das Gesammtgewicht des Tellurs beträgt daher 2·0374 *g*.

Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Tellurs zu Te = 127·5 und die Zusammensetzung des Tellurdioxyds zu:

Tellur........	79·93
Sauerstoff.....	20·07
	100·00

H. Analyse des Tellurtetrabromids.

Von den bisher angeführten Methoden eignet sich vielleicht nur die zuletzt beschriebene einigermassen zur genauen Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs. Ich habe versucht, zu diesem Zwecke die Analyse des Tellurtetrabromids zu verwenden, weil die ponderale, besonders aber die volumetrische Bestimmung des gebundenen Broms nach Stas,[1] bei richtiger Ausführung, die bei weitem genaueste aller quantitativen Methoden vorstellt,

[1] Stas, siehe besonders: Mémoires de l'Académie Royale de Belgique I. 43 (2), p. 1—105.

während die Bestimmung des Chlors als Chlorsilber, wegen der bedeutenden Löslichkeit des letzteren in Wasser, wie Stas[1] in seiner classischen Abhandlung: „Recherches de Statique Chimique“ zeigte, mit sehr schwer auszugleichenden Fehlern behaftet ist. Es geht ferner aus den mustergiltigen Untersuchungen von Cooke[2] über das Antimon und von Mallet[3] über das Aluminium hervor, dass das Bromid, wegen der absoluten Unlöslichkeit des Bromsilbers in Wasser und in verdünnten Säuren die geeignetste Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichtes ist, und in der That zeigen die im periodischen System benachbarten Elemente Antimon und Tellur auch in dieser Beziehung die grösste Analogie.

Über das Brom.

Reines Brom bereitete ich auf zweierlei Weise.

A. Käufliches Brom wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in einer concentrirten Auflösung von Bromcalcium gelöst. Das letztere bereitete ich nach Stas aus Calciumhydroxyd, Ammoniak und Brom, Eindampfen des mit etwas überschüssigem Calciumhydroxyd versetzten Productes zur Trockne und Filtration des gelösten Rückstandes. Die concentrirte Lösung des Calciumpolybromids wurde mit viel Wasser verdünnt und das gefällte von Chlor befreite Brom nach Abscheiden mit Hilfe eines Scheidetrichters mit Calciumbromid und -Oxyd getrocknet. Die letzte Spur von Wasser wurde durch wiederholtes Schütteln mit in einem Luftstrome sublimirtem Phosphorpentoxyd entzogen und schliesslich das trockene Brom in einem mit luftdichten Schliffen versehenen Glasapparate im Kohlensäurestrome (um die sonst unvermeidliche Condensation der Luftfeuchtigkeit an den eiskalten Theilen im Innern des Apparates zu verhindern) destillirt.

Beim Übersättigen eines Theiles von diesem Brom mit Kalilauge zeigte sich ein aromatischer Geruch, offenbar von einer

---

[1] Stas, Ann. chim. phys. (4) 25. 22—94. (5) 3. 145—188 und 289—327.

[2] Cooke, Proceedings of the American Academy XIII. 1—71, XV. 251—255, XVII. 13—22 (Separatabdrücke).

[3] Mallet, Phil. Trans. 1880. Apr. 22. Chemical News. 45. 256, 268, 281. 46. 15, 27, 41.



Spur in dem Brom ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffbromids (Bromoform?) herrührend. Dieser geringe Gehalt an organischem Bromid erwies sich für meine Zwecke als gleichgiltig.

Dieses Brom bezeichne ich weiter als „Brom *A*".

B. Käufliches reinstes Bromkalium (von Gehe) wurde durch Chromsäure unvollständig zersetzt. Das folgende Verhältniss erwies sich als das günstigste: 150 *g* pulverisirtes Kaliumdichromat wurden in 600 *g* reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen und der heisse Brei mit 500 *g* Wasser versetzt. Dann werden 350 *g* Bromkalium in 500 *g* warmem Wasser gelöst und in eine geräumige Retorte gebracht. Der Hals der Retorte ist in den Kühler luftdicht eingeschliffen. Dann wird vorsichtig das etwas erkaltete Chromsäuregemisch in die Retorte eingetragen und die Gefässe werden mit noch etwa 500 *g* Wasser nachgespült. Die Destillation muss aus der ganz in Wasser von 65° getauchten Retorte vorgenommen werden, da bei jeder anderen Art des Erhitzens das Brom explosionsartig in Dampf verwandelt wird. Das überdestillirende Brom wurde in Wasser aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 210 *g* statt der theoretisch berechneten 235·1 *g*.

Das gewaschene Brom wurde, um es von den darin etwa noch vorhandenen letzten Spuren von Chlor und Jod zu befreien, nach einer von Stas [1] herrührenden, leider aber wenig bekannten (und nirgends citirten) Vorschrift über ein Gemisch von 300 *g* Wasser, 250 *g* Bromkalium und 25 *g* körniges Zinkoxyd (durch Erhitzen des reinsten basischen Nitrats zur Weissgluth dargestellt) rectificirt. Dasselbe Gemisch kann zur Rectification von zwei Portionen Brom von je 400 *g* Gewicht benutzt werden. Das von Wasser getrennte Brom wurde zuletzt durch wochenlanges Schütteln mit Bromcalcium und Calciumoxyd entwässert und die letzte Spur von Wasser durch Baryumoxyd entzogen. Schliesslich wurde es aus dem oben beschriebenen Glasapparat destillirt.

Leider enthält auch das auf diese Weise dargestellte Brom Spuren eines Kohlenwasserstoffbromids, welches sich aus den unvermeidlichen Theilchen von Staub oder Papierfasern gebildet hat. Wie muss man die peinliche Sorgfalt von Stas bewundern,

---

[1] Stas, l. c. S. 19.

dem es gelungen ist, ein von Bromoform ganz freies reines Brom darzustellen!

Dieses Brom siedete bei 63°, und ich bezeichne es als „Brom *B*“.

Darstellung des Tellurtetrabromids.

Zur Darstellung des Tellurtetrabromids diente eine (Sublimations-)Röhre von bestem böhmischen Glas, welche an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem konisch erweiterten Schliff versehen war. In diesen Schliff passte ganz luftdicht einerseits ein Drechsel'scher Aufsatz, anderseits eine am anderen Ende etwas verengte Glasröhre von gleichem Kaliber.

Die Sublimationsröhre wurde in kaltes Wasser senkrecht getaucht, mit dem Vielfachen der theoretisch nöthigen Menge von Brom beschickt und nun das feingepulverte, über Phosphorpentoxyd getrocknete reine Tellur in kleinen Portionen eingetragen, so lange sich noch energische Reation durch Zischen kundgab. Dabei wurde die Röhre von Zeit zu Zeit geschüttelt. Endlich resultirte ein dünner, von überschüssigem Brom dunkelorange gefärbter Brei. Um nun den grossen Überschuss von Brom zu verjagen, wurde die Röhre in heisses Wasser getaucht und mittelst der erwähnten, luftdicht eingeschliffenen Aufsatzes absolut trockene Kohlensäure durch das Rohr geleitet. Nach Verjagen des Broms hinterbleibt das Tellurtetrabromid $TeBr_4$ als prachtvoll gelbe lockere Masse. Die letzte Spur von Brom wurde durch gelindes Erhitzen im Vacuum entfernt.

Beim Auflösen des Productes in Salzsäure oder Weinsäure zeigte es sich, dass etwas freies Tellur zurückbleibt, welches in Folge von Einhüllen in das gebildete Tetrabromid der Einwirkung von Brom entging. Beim Erhitzen des Tetrabromids auf höhere Temperatur entsteht aus diesem und dem eingehüllten Tellur das Tellurdibromid: $TeBr_4 + Te = 2\,TeBr_2$.

Das Tetrabromid selbst kann unter gewöhnlichem Luftdruck nicht geschmolzen oder destillirt werden, ohne sich zum Theil in das Dibromid und in freies Brom zu zersetzen. Um das Dibromid zu entfernen und das Tetrabromid in reinem, zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, verfuhr ich nach vielen vergeblichen Versuchen wie folgt.

Die das gelbe, voluminöse, mit etwas freiem Tellur gemengte Tetrabromid enthaltende Glasröhre, Fig 5 *a*, wurde mittelst der luftdicht eingeschliffenen Glasröhre *b* mit einer guten Wasserluftpumpe verbunden. Zwischen der Pumpe und der Röhre befand sich, um die Feuchtigkeit auszuschliessen, eine an *b* angeschmolzene mit Schwefelsäure und Bimstein gefüllte U-Röhre *c*. Die Glasröhre mit dem Bromid wurde zu etwa drei Viertel (des unteren Theiles) in ein aus Asbestpappe und Platindrath hergestelltes, oben mit einer Glimmerplatte *dd* verschliessbares Luftbad *ee*, nebst einem Thermometer *f* horizontal eingesenkt. Nun wurde die Röhre evacuirt und das Luftbad auf 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur lässt sich das Tetrabromid von dem Dibromid durch fractionirte Sublimation trennen, da sich das letztere vollständig verflüchtigt, das erstere aber im Rohr zurückbleibt.

Durch vorsichtiges Erhitzen des ausserhalb des Luftbades liegenden Theiles der Röhre lässt sich nun das Dibromid bis über den Schliff des Versuchsrohres hinaus in das mit der Pumpe verbundene kürzere Rohr *b* sublimiren, so dass nun das Versuchsrohr bloss das Tetrabromid enthält.

Um mich zu überzeugen, dass das Tetrabromid rein ist, erhitze ich das Luftbad nun bis über 300°, wobei das Tetrabromid in den kälteren Theil der Röhre sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wäre es mit einer Spur von Oxybromid $TeOBr_2$ verunreinigt, so würde sich dasselbe nach der Gleichung:

$$2\,TeOBr_2 = TeBr_4 + TeO_2$$

zersetzen und unter Zurücklassen von feinen Klümpchen von Tellurdioxyd das Tetrabromid verflüchtigen. Besondere, mit theilweise oxydirtem Tellur angestellte Versuche zeigten, dass sich auf diese Weise noch $0 \cdot 09\%$ Sauerstoff im Tetrabromid erkennen lassen.

Das Tetrabromid sublimirt in feuerrothen krystallinischen Krusten von ungewöhnlicher Pracht, welche beim Erkalten schön orange werden. Die Krusten sind sehr compact und lassen sich von der Glasröhre leicht ablösen. Bei sehr langsamer Sublimation bilden sich schöne dunkelgelbe deutlich ausgebildete Säulen von unbekannter Krystallform.

Das Einwägen zur Analyse geschah in kleinen Bunsen'schen Wägegläschen (wobei ein leeres Glas als Tara diente), und das Tellurtetrabromid erwies sich während des Wägens weder als flüchtig, noch als hygroskopisch, so dass sein Gewicht unter Benützung der Methode der Schwingungen bis auf wenige Hundertstel Milligramm genau bestimmt werden konnte.

Um das gewogene Bromid in Lösung zu bringen, übergoss ich dasselbe in dem Wägegläschen mit einer Lösung von 1 Theil reinster Weinsäure und 1 Theil Wasser, wobei die Lösung in kurzer Zeit erfolgte. Wird aber mehr Wasser genommen, so scheidet sich etwas tellurige Säure (neben etwas Oxybromid) aus, welche später nur sehr schwer in Lösung zu bringen ist, während bei dem obigen Verhältniss die einmal entstandene schön orangegelbe Lösung mit viel Wasser zu einer absolut farblosen und klaren Lösung (d. h. einer bromwasserstoffsauren Lösung von Tellurtartrat) verdünnt werden kann.

Auch hier würde etwas ungelöstes Tellurdioxyd zurückbleiben, wenn das Tetrabomid nur eine Spur von Oxybromid enthielte.

Eine vorläufige Bestimmung des Broms durch Fällen als Bromsilber ergab folgendes Resultat:

Versuch 32. 3·1591 *g* $TeBr_4$ lieferten 5·3612 *g* Bromsilber, woraus Br = 72·22% und Te = 123·0.

Spätere genaue Versuche ergaben den Procentgehalt an Brom zu 71·48%. Daraus folgt, dass das Bromsilber um 0·0552 *g* zu schwer war. Eingehende Untersuchung zeigte, dass diese Gewichtszunahme durch zwei Ursachen bedingt ist.

Erstens bilden sich in concentrirten Lösungen, welche Tellur, Weinsäure und Brom enthalten, nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat — neben dem Bromsilber — feine Krystalle einer schwer in Wasser löslichen Verbindung, welche aus Weinsäure, Tellur und Silber besteht und wahrscheinlich nach der Formel $(C_4H_4O_6)_2\,Ag_2.TeO_2.2H_2O$ zusammengesetzt ist (Tellursilberbrechweinstein), wie folgende Analyse[1] zeigt:

---

[1] Ausgeführt durch Herrn Assistenten A. Polan, dem ich hiermit meinen Dank sage.



$0 \cdot 4660\, g$ Substanz lieferten $0 \cdot 1913\, g$ AgCl.

Berechnet	Gefunden
31·2	30·9

Das analoge Citrat scheint der Formel $(C_6H_5O_7)\ Ag_2H.TeO.2H_2O$ zu entsprechen.

$0 \cdot 6491\, g$ Substanz lieferten $0 \cdot 3205\, g$ AgCl.

Berechnet	Gefunden
36·7	37·1

Bei dem Tartrat tritt wieder die volle Analogie mit dem Antimon auf, da Cooke bei dem gleichen mit Antimontribromid ausgeführten Versuch die Bildung der Verbindung $(C_4H_4O_6)\ Ag.SbO.H_2O$ beobachtete.

Um das Mitreissen des Silbertellurtartrats mit dem Bromsilber zu verhindern, wurde bei der Fällung des Bromsilbers von nun an *a)* ein Überschuss von Silbernitrat vermieden, und *b)* die Lösung mit Wasser auf 300—500 cm^3 verdünnt, weil ich fand, dass der Tellursilberbrechweinstein, der sich übrigens erst bei Gegenwart von viel überschüssigem Silbernitrat bilden kann, bei Gegenwart von Weinsäure schon in Wasser bedeutend löslich ist, noch mehr aber bei Gegenwart von Salpetersäure, welche bei dem Versuch stets im freien Zustande vorhanden ist.

Diese Löslichkeit in Salpetersäure ist so bedeutend, dass weder aus einer verdünnten, noch aus einer concentrirten salpetersauren Lösung eine Ausscheidung des oben analysirten Salzes stattfindet.

Die zweite Ursache der Gewichtszunahme des Bromsilbers liegt darin, dass selbst aus verdünnten weinsauren Tellurbromidlösungen durch Silbernitrat ein durch Tellur verunreinigtes Silberbromid niedergeschlagen wird, was man daraus erkennt, dass sich das Silberbromid (z. B. vom Versuch 32 u. a.) bei der Berührung mit Zink unter Ausscheidung von flockigem Tellur schwarz färbt.

Dieser Tellurgehalt des Bromsilbers ist der besonders beim Bromsilber sehr hervortretenden Eigenschaft der Silberhaloide zuzuschreiben: beim Fällen fremde in der Lösung befindliche

Stoffe mit niederzureissen. Dies lässt sich nur dadurch vermeiden, dass man — nach dem Vorschlage von Stas — das Bromsilber mit der gefällten Lösung, sowie mit dem zum Auswaschen dienenden Salpetersäure enthaltenden Wasser bei völligem Lichtabschluss wiederholt und kräftig schüttelt. Nach Beendigung des Versuches findet man das Bromsilber vollkommen frei von Tellur.

Mehrere nach dieser Methode ausgeführte vorläufige Versuche ergaben der Wahrheit bereits sehr nahe kommende Resultate; doch will ich die, wie man sieht, mit beinahe unüberwindlichen Schwierigkeiten verbundenen Vorversuche übergehen, um alles Überflüssige zu vermeiden. Es sei hier nur ein mit besonderer Sorgfalt ausgeführter Versuch angeführt.

Versuch 33. 3·82048 *g* Tellurtetrabromid wurden in Weinsäure gelöst, mit der nöthigen Menge Silbernitrat versetzt und unter Anwendung der Methode der verkehrten Filtration (siehe oben unter *G*) bei gelbem Lichte im Finstern filtrirt und gewaschen. Ich erhielt 6·41734 *g* Bromsilber = 71·482% Brom. Das Atomgewicht des Tellurs ergibt sich daraus zu 127·61.

Die weiteren Analysen des Tellurtetrabromids wurden nun durch Titration des Broms mit Silber nach Stas ausgeführt.

Über das Silber.

Reines Silber stellte sich nach zwei von Stas angegebenen Methoden dar.

A) Reinstes Silber der Münze wurde in destillirter Salpetersäure gelöst und das Nitrat geschmolzen. Das durch destillirte Salzsäure gefällte und durch Schütteln gewaschene Chlorsilber wurde mit Königswasser ausgekocht, gewaschen und mit reiner Natronlauge und Milchzucker reducirt. Das mit Wasser gewaschene Metall wurde nacheinander mit verdünnter destillirter Schwefelsäure und mit Ammoniak digerirt und mit 5% seines Gewichtes, eines Gemisches von 9 Theilen Borax mit 1 Theil Natronsalpeter, im Pariser Tiegel geschmolzen. Das Metall wurde in eine aus Kaolin gefertigte Stangenform gegossen, mit Seesand und Ammoniak gereinigt und unter Anwendung von viel Öl zwischen glatten harten Stahlwalzen zu Bändern gewalzt. Die Bänder wurden mit Seesand, Ammoniak und Spiritus abgerieben,

getrocknet, mit einer harten Scheere zerschnitten und zuerst mit starker Salzsäure ausgekocht, dann mit Ammoniak digerirt, endlich getrocknet und im Porzellantiegel nahezu zum Schmelzen erhitzt. Das Silber war von prachtvoll weisser Farbe, sowie sehr weich und biegsam. Es löste sich schon in der 4·5fachen Menge von Salpetersäure ($d = 1·24$) in der Kälte auf, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Dieses Silber bezeichne ich als „Silber *A*".

B) Geprägtes Silber von 0·900 Feingehalt wurde in Salpetersäure gelöst und die eingedampfte Lösung längere Zeit geschmolzen. Die Schmelze wurde mit ammoniakalischem Wasser aufgenommen und die Lösung erst nach mehreren Tagen filtrirt. Die Lösung wurde dann mit dem Doppelten der theoretisch nöthigen Menge einer selbstbereiteten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumsulfit zuerst in der Kälte in verschlossenen Gefässen reducirt, wobei der grösste Theil des Silbers in prachtvoll glänzenden, scheinbar hexagonale Pyramiden darstellenden mikroskopischen Krystallen niederfällt. Der Rest des Silbers wurde in der Wärme gefällt. Das Silber wird dabei so vollständig niedergeschlagen, dass der Verlust bei 300 *g* nur 1·7 *g* betrug. Das gewaschene Silber wurde mehrere Wochen mit Ammoniak stehen gelassen. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhielt ich einen schwarzen, merkwürdigerweise selbst durch Stoss nicht explodirenden Rückstand, der nach Behandeln mit Salzsäure nur 2·25 Silber (als Chlorid gewogen) enthielt. Das Filtrat von diesem Chlorsilber enthielt nur eine Spur von Kupfer, deren Menge, einer colorimetrischen Bestimmung zufolge, nur einige Zehntel Miligramm betrug.

Das Silber war absolut frei von Kupfer, was ich im Gegensatz zu der von Pettersson und Ekmann[1] gemachten Bemerkung ausdrücklich hervorhebe. Es wurde mit Borax und Salpeter geschmolzen, in eine Kaolinform gegossen und mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, wobei es aber selbst nicht zum Schmelzen kam. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser hob ich etwa 150 *g* in Stangenform auf. Der Rest wurde in einem Kalktiegel umgeschmolzen und in Wasser gegossen.

[1] Pettersson und Ekmann, l. c. S. 15. Separatabdruck, S. 6.

Ein Theil des Silbers wurde in einem ganz aus Kalk hergestellten Apparat destillirt, doch konnte auf diese Weise — in Ermanglung eines Platingebläses — nur ein kleiner Theil destillirtes Silber gewonnen werden. Das, wie beschrieben, bereitete Silber besass eine blendend weisse Farbe und sein Titre beträgt — nach Stas — 99·997. Ich bezeichne es als „Silber *B*“.

Über die Occlusion des Sauerstoffs im Silber von Stas.

Dumas[1] fand bekanntlich, dass das für rein gehaltene Silber beim Erhitzen im Vacuum Sauerstoff abgibt, und zwar soll ein Kilogramm Silber, je nach seiner Bereitungsweise 57 bis 174 cm^3 occludirten Sauerstoff enthalten, wodurch dessen Titre von 100 zu 99·992 bis 99·975 herabgemindert werden würde.

Dieser Umstand ist theoretisch von grosser Wichtigkeit, denn das Silber bildet eigentlich die Basis der Atomgewichtsbestimmungen von Stas und demnach noch von vielen anderen. War aber das von Stas benutzte Silber nicht rein, so würde sein Atomgewicht nicht 107·938, sondern nur 107·929 oder sogar nur 107·911, also um 0·027 weniger betragen.

In derselben Weise würden alle übrigen von Stas bestimmten Atomgewichte beeinflusst werden, und in der That versuchten Mallet[2] und Clarke[3] die Stas'schen Zahlen unter Berücksichtigung dieser „Correction Dumas“ umzurechnen. Mit Recht bemerkt aber Sebelien:[4] „Eine Correction der Stas'schen Zahlen einführen zu wollen, hiesse nur das classische Werk desselben verderben, ohne Garantie dafür erhalten zu haben, der Wahrheit näher gekommen zu sein.“

Mallet (l. c.) bereitete sein reines Silber nach einem von Stas etwas abweichenden Verfahren und erhielt beim Erhitzen im Sprengelvacuum auf 1000 *g* Silber 34·63 bis 30·12 cm^3 Gas. Das Gas wurde, wie es scheint, nicht analysirt, wird aber von Mallet stillschweigend für Sauerstoff gehalten.

---

[1] Dumas, Ann. chim. phys. (5) XV. 289—304.
[2] Mallet, l. c. S. 20.
[3] Clarke, l. c. S. 1.
[4] Sebelien, l. c. S. 1.

Der einzige Chemiker, der das nach Stas bereitete Silber in dieser Beziehung untersuchte, war J. D. van der Plaats.[1] In der citirten Abhandlung findet sich die ganze Geschichte und Literatur dieses Gegenstandes zusammengestellt. V. d. Plaats findet, dass reines Silber beim Erhitzen in der Luft, im Wasserstoff und im Kohlenoxyd sein Gewicht nicht verändert. Auch beim Erhitzen im Sprengelvacuum verlor es nicht merklich an Gewicht und dabei lieferten 10 *g* Silber nur 2 cm^3 Gas, wovon 0·5 cm^3 durch Phosphor absorbirt wurde, so dass v. d. Plaats das Gas für Luft erklärt. Es ist zu bedauern, dass die schöne Untersuchung von v. d. Plaats nur mit einer so geringen Menge wie 10 *g* Silber ausgeführt wurde, denn die obige Menge Gas auf 1000 *g* Silber umgerechnet, ergibt 200 cm^3 Gas, also noch eine grössere Menge als das Maximum von Dumas. Interessant ist die Schlussbemerkung der genannten Abhandlung von v. d. Plaats: „Enkele weken geleden vernam ik echter, hoe Dumas voor zijn dood de overtuiging heeft verkregen, dat door zijne proeven de aanwezigheid van zuurstof in zilver niet bewezen is."

Um diese wichtige Frage einer endgiltigen Entscheidung näher zu bringen, untersuchte ich das reinste, streng nach Stas bereitete „Silber *B*" auf sein Verhalten beim Glühen im Vacuum. Ich construirte mir eine den modernsten Anforderungen entsprechende Quecksilberluftpumpe nach Sprengel-Gimingham,[2] welche mit einem System der zum Auffangen von mit Quecksilber mitgerissenen Luftblasen dienenden „Luftfallen (air traps)" versehen war. Das zu prüfende Silber wurde in eine einerseits zugeschmolzene Röhre aus sehr strengflüssigem Kavalier'schen Glase gebracht und das andere ausgezogene Ende in der unten erwähnten Weise mit der Pumpe verbunden. Die einzelnen Theile des Apparates waren entweder aneinandergeschmolzen, oder, wo es nicht anging, durch mit Quecksilber geschützte Schliffe verbunden. Das ganze System wurde nun so lange evancuirt, bis das an die Pumpe angeschmolzene Probebarometer mit dem daneben befindlichen Normalbarometer auf

[1] Van der Plaats, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1886. N. 2. blz. 25—32 (Separatabdruck).

[2] Vergl. Silvanus Thompson, Journal of the Society of Arts 1887. 19—49 (Separatabdruck). Auch bei E. & F. N. Spon. London 1888.

genau gleichem Niveau stand, das Ganze dann 24 Stunden stehen gelassen, und dann noch die nicht unbedeutende Menge der von der Oberflächenverdichtung herrührenden Luft evacuirt. Nun wurde die Röhre mit Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt und das entweichende Gas in eigens angefertigten und äusserst sorgfältig calibrirten Mikroeudiometern aufgefangen, in denen das Volum bis auf $\pm 0 \cdot 003$ *cm*³ genau abgelesen werden konnte.

Ein vorläufiger Versuch 34 ergab, dass die Gasentwicklung mit steigender Temperatur regelmässig fortschreitet, ohne dass bei dunkler Rothgluth eine verhältnissmässig grössere Menge Gas entwickelt wird. Die Gasentwicklung hört aber vollständig auf, sobald die Temperatur constant wird. Wenn nach zwei Stunden keine Gasblasen mehr entweichen, wurde der Versuch für beendet angesehen. Das Volum des bei Anwendung von 100 *g* Silber gesammelten Gases betrug $2 \cdot 93$ *cm*³ (bei 0° und 760 *mm*), wovon aber nur ein Fünftel durch Kaliumpyrogallol absorbirt wurde. Es war demnach reine Luft, und es zeigte sich auch, dass diese Luftmenge durch die an der Oberfläche des Silbers und der Gefässe condensirte Feuchtigkeit aus dem Apparate verdrängt wurde.

Nach diesen Erfahrungen stellte ich den folgenden entscheidenden Versuch 35 mit möglichster Sorgfalt an.

$153 \cdot 2133$ *g* vorher bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes reinstes „Silber *B*" wurden in eine beiderseits ausgezogene Verbrennungsröhre von 19 *mm* Lumen und $2 \cdot 2$ *mm* Wandstärke gebracht. Zwischen der Röhre und der Pumpe war in der erwähnten Weise eine mit „Schwefelsäurebimstein" beschickte U-Röhre angebracht. Das von der Pumpe abgewendete Ende der Versuchsröhre war in eine feine Spitze ausgezogen. Nun wurde die Röhre mit dem Silber auf 150° erhitzt, und ein langsamer Strom von durch Schwefelsäure und über festes Kalihydrat geleiteter Luft durchgesogen. Ich liess dann das Silber in demselben Luftstrome erkalten und schmolz das ausgezogene Ende der Röhre zu. Nach vollständigem Evacuiren liess ich den Apparat zum anderen Tage stehen und evacuirte ihn dann noch einmal.

Nun erhitzte ich das Silber allmählig bis zu 450° unter beständigem Evacuiren und sammelte das sich nur spärlich entwickelnde Gas im Eudiometer Nr. 1 auf, bis sich nach längerer

Zeit bei constant bleibender Temperatur keine Gasblasen zeigten. Das Volum des Gases betrug 0·219 *cm*³ bei 0° und 760 *mm*.[1] Dann wurde das Eudiometer Nr. 2 vorgelegt und das Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Auch hier trat nur wenig Gas auf. Als keine Gasblasen mehr entwichen und vollkommenes Vacuum wieder hergestellt war, erhöhte ich die Temperatur bis zur deutlichen Rothgluth und erhielt das Silber durch volle sechs Stunden (Dauer des Versuches von Dumas) bei einer Rothgluth, wie sie die schwerschmelzbarste eigens gefertigte Röhre von Kavalier aushalten konnte ohne zusammenzuplatzen.

Das Volum des zwischen 450° und Rothgluth entwickelten Gases betrug 0·844 *cm*³, aber ein sechsstündiges Erhitzen war durchaus nicht nöthig.

Es war mir möglich, unter Anwendung der Mikroeudiometer, wovon 1 *mm* der Scala 0·076 *cm*³ entsprach, das Gas einer genauen Analyse nach Bunsen zu unterwerfen. Das Sauerstoffgas wurde nach dem von Bunsen benutzten (leider aber nicht beschriebenen) Verfahren mittelst Kaliumpyrogallat absorbirt und das Gas dann durch eine Kalikugel getrocknet. Die Analyse lieferte das folgende Resultat. Die 0·844 *cm*³ Gas enthielten 0·586 *cm*³ Sauerstoff und 0·298 *cm*³ Stickstoff, entsprechend 0·312 *cm*³ Luft, so dass der bei Rothgluth aus dem Silber entwickelte Sauerstoff 0·542 *cm*³ beträgt.

Versuch 36. Da es sich um ganz minimale Mengen handelte, so führte ich einen Biancoversuch aus, um zu sehen, wie sich das „Sprengelvacuum" beim Erhitzen von 100° bis zur deutlichen Rothgluth ausdehnt. Der Versuch wurde genau in der beschriebenen Weise mit einer leeren Glasröhre von genau denselben Dimensionen, wie die vorher mit Silber beschickte, angeführt. Auch die Dauer des Versuches und die Temperatur, sowie alle übrigen Bedingungen waren ganz gleich wie beim Versuch 35. Das Volum des hierbei gesammelten Gases betrug 0·249 *cm*³.

Versuch 37. Endlich wurde noch die Silber enthaltende und bereits einmal (Versuch 35) im Vacuum erhitzte Röhre mit der Pumpe verbunden, bei 150° wie oben getrocknet und dann evacuirt, indem ich ihre Temperatur bis zur Rothgluth steigerte.

---

[1] Alle folgenden Angaben sind auf 0° und 760 *mm* reducirt.

Ich erhielt dabei 0·215 *cm*³ Gas (Luft). Diese Gasmenge ist identisch mit der im Biancoversuch 36 gefundenen von 0·249 *cm*³ und mit der im Hauptversuch 35 zwischen gewöhnlicher Temperatur und Rothgluth enthaltenen Gasmenge von 0·219 *cm*³, so dass diese nicht in Rechnung zu ziehen ist.

Die bei sechsstündigem Erhitzen von 153·2133 *g* Silber zur Rothgluth im Vacuum erhaltene Gasmenge beträgt also 0·844 *cm*³ und besteht aus 0·312 *cm*³ Luft und 0·532 *cm*³ Sauerstoff.

Das Gewicht dieses Sauerstoffgases beträgt 0·0007609 *g* = = 0·00049956%.

Hieraus ergibt sich, dass mein nach Stas bereitetes Silber die folgende Zusammensetzung besitzt:

Silber...........	99·9995
Sauerstoff........	0·0005
	100·0000

Dasselbe Silber enthält aber nach Stas,[1] wenn der Titre des destillirten = 100 gesetzt wird, 99·997% Silber, das am wenigsten reine Silber von Stas 99·994%. Diese Abweichungen vom reinsten Silber sind also 6—12mal so gross, als die durch einen Sauerstoffgehalt bedingten. Die letztere sehr unbedeutende Verunreinigung lässt sich aber weder durch Titration, noch durch Ermittelung des Gewichtsverlustes im Vacuum erkennen, da, wie ich mich überzeugte, im Vacuum bei Rothgluth Spuren von Silber in den kälteren Theil der Röhre sublimiren.[2]

Das reine, streng nach Stas bereitete Silber verliert, im Vacuum zur Rothgluth erhitzt, eine ganz unbedeutende Menge von Sauerstoff, welche 6—12 mal kleiner ist, als die unvermeidliche, übrigens sehr geringe Verunreinigung des reinen, nicht destillirten Silbers von Stas.

Da aber Stas die geringe 0·003—0·006% betragende Verunreinigung seines Silbers bei seinen fundamentalen Versuchen

[1] Stas-Aronstein, 48—49.

[2] Das zu dem Versuche benutzte Silber muss übrigens zum weiteren Gebrauche im Knallgasgebläse im Kalktiegel umgeschmolzen werden, da es beim Glühen und Erkalten in einer Quecksilberdampfatmosphäre etwas Quecksilber absorbirt haben kann.



anscheinend nicht in Rechnung gezogen hat, sondern das nach seinen Methoden bereitete Silber für „absolut rein" erklärte, so sieht man, dass die classischen Arbeiten von Stas, die ewig als ein Muster exacter Forschung dastehen werden, der von Dumas vorgeschlagenen, auf einer Occlusion von Sauerstoff im Silber beruhenden Correction nicht bedürfen, da dessen Menge praktisch Null beträgt.

Bestimmung des Broms im Tellurtetrabromid.

Zur Analyse wurde das wie oben beschriebene sublimirte Tellurtetrabromid auf das genaueste gewogen und in der zwei- bis vierfachen Menge einer Lösung von 1 Theil Weinsäure in 1 Theil Wasser gelöst. Nun wurde auf Grundlage des Versuches 33 die zur Fällung des im Bromid enthaltenen Broms nöthige Menge Silber auf das genaueste eingewogen und in der fünffachen Menge destillirter, absolut chlorfreier Salpetersäure von 1·24 specifischen Gewicht entweder in dem Figur 1 abgebildeten Apparate, oder auch in dem zur Fällung bestimmten Gefässe unter Vermeidung jedes Verlustes gelöst.

Die Fällung wurde in Gefässen vorgenommen, die je nach der Menge des eingewogenen Bromids entweder 200 cm^3 oder 500 cm^3 fassten. Die kleineren Gefässe waren Gay-Lussac'sche Schüttelgläser, die grösseren waren ebenso weit, aber von doppelter Länge. Die tadellos polirt eingeschliffenen Stöpsel laufen am unteren Ende in einen spitzen Konus aus, wodurch beim Schütteln eine viel schnellere Vertheilung der Flocken von Bromsilber und Klärung der Flüssigkeit erreicht wird, und dieselbe tropft auch beim Öffnen des Gefässes leichter ab.[1]

In dem Schüttelglase wurde nun die Bromidlösung mit der Silberlösung gemischt und die Gefässe mit — über alkalisches Permanganat destillirtem — Wasser nachgespült, so dass das Schüttelgefäss etwa zur Hälfte gefüllt war. Diese Operation geschah selbstverständlich bei völligem Lichtabschluss. Das in eine doppelte Lage von schwarzem Tuch eingehüllte Gefäss

[1] Diese, sowie andere bei der vorliegenden Arbeit erforderlichen Glasgefässe wurden nach meinen Angaben in der k. k. priv. Glashütte Sázava von Herrn Kavalier mit grosser Bereitwilligkeit angefertigt.



brachte ich in ein aus Carton gefertigtes Kistchen, das an einem Schüttelapparat befestigt war.

Der Schüttelapparat, der im Princip in Fig. 6 abgebildet ist, wurde durch einen kleinen Wassermotor *a* (von Moeller & Blum) in Betrieb gesetzt. An der Welle des Schwungrades *b* war eine Kurbel mit verstellbarem Stift *c* befestigt. Von der Kurbel ging ein Riemen *d* zu dem Kistchen *e* mit dem Schüttelgefäss *f* und das Kistchen hing an einem oben befestigten, sehr elastischen Kautschukrohrschlauch *g*. Die Elasticität und Spannung desselben wurde durch den erwähnten Riemen regulirt. In diesem Apparate wurde die erwähnte Probe mehrere Stunden lang geschüttelt, denn, obwohl die Lösung schon nach fünf Minuten klar wird, so geht doch das flockige Bromsilber erst nach längerem Schütteln in das körnige (grénu) über, wobei aber erst die ursprünglich mitgerissenen Verunreinigungen, hier speciell das Tellur, wieder ganz in Lösung gehen.

Nachdem sich nur das Bromsilber abgesetzt hatte, wurde die Lösung auf die geringe Menge des darin vorhandenen überschüssigen Silbers oder Broms probirt.

Die Silberlösung wurde durch Auflösen von 1 *g* Silber in Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 *l* dargestellt.

Die Bromidlösung wurde durch Auflösen von 1·10340 *g* reinen Bromkaliums zu 1 *l* dargestellt.

Das reine Bromkalium bereitete ich wie folgt: Reinstes medicinales Bromkalium wurde durch Eindampfen mit reinem „Brom *A*“ von der letzten Spur Jod befreit und fractionirt durch Wasser erschöpft. Die eingedampfte Lösung wurde nach dem von Krüss[1] angegebenen Verfahren in derselben Weise noch mehrere Male behandelt. Das letzte Product wurde noch aus Wasser umkrystallisirt. Vor dem Einwägen wurde das getrocknete Bromid im doppelten Platintiegel zur dunklen Rothgluth erhitzt.

Die Silber- und Bromkaliumlösungen wurden in nur einige cm^3 fassende graduirte Pipetten gefüllt, die unten in eine offene Spitze ausliefen, und in die von oben durch einen Quetschhahn Luft hineingelassen werden konnte. Die Pipetten waren sorg-

[1] Krüss, Lieb. Ann. 238. 241—275.

fältig graduirt und calibrirt und sie gestatteten noch 0·01 cm^3 genau abzulesen.

Die Titration geschah in einem vollkommen verfinsterten Raume. Die Oberfläche der Flüssigkeit wurde nur auf kurze Zeit mit dem von Stas[1] beschriebenen Apparate durch gelbes Licht beleuchtet. Da die über dem Bromsilber befindliche Lösung nur ganz geringe Mengen von Silber oder Brom enthielt, so wurde der Grenzzustand nach ziemlich kurzer Zeit erreicht. Die Reaction wurde als beendet angenommen, wenn durch die Silber- oder Bromidlösung nach 15 Minuten langem Stehen keine Trübung der Flüssigkeit entstand. Es gelingt, nach längerer Übung, die durch einen Tropfen der Probeflüssigkeit, entsprechend 0·00005 *g* Silber oder 0·00004 *g* Brom hervorgebrachte Fällung zu constatiren. Ich würde nicht anempfehlen, eine nur etwas grössere Menge Brom oder Silber in Lösung zu lassen, und dann durch Titration zu bestimmen, wie dies oft geschieht, weil, wie ich mich wiederholt überzeugte, nach etwas längerem Verweilen selbst in zerstreutem gelben Lichte etwas Bromsilber zersetzt wird, wonach dann die durch Silber genau ausgefällte Lösung durch neuen Zusatz von Silberlösung wieder gefällt wird, d. h. die Neutralitätsgrenze auf die Silberseite verschoben wird. Dies ist übrigens auch die einzige mögliche Fehlerquelle dieser an mathematische Genauigkeit grenzenden Bestimmungsmethode. Im rothem Licht, überhaupt in Licht von mehr als 550 Wellenlänge, lässt sich die Endreaction nicht beobachten.

Auf die beschriebene Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

Versuch Nr.	Tellurtetrabromid *g*	Silber *g*	Brom %	Atomgewicht des Te
38	2·14365	2·06844	71·483	127·60
39	1·76744	1·70531	71·478	127·63
40	1·47655	1·42477	71·484	127·59
41	1·23354	1·19019	71·479	127·63
		Mittel:	71·481	127·61

Das aus diesen mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Versuchen sich ergebende Atomgewicht des Tellurs beträgt

[1] Stas-Aronstein, S. 45—46.

Te = 127·61 und ist um 0·75 grösser als das Atomgewicht des Jods, J = 126·86.

Von rein experimentellem Standpunkte aus könnte man die Arbeit auch als abgeschlossen ansehen. Nicht so aber vom Standpunkte der chemischen Philosophie,[1] da das so gefundene Atomgewicht des Tellurs eine auffallende Ausnahme vom periodischen Gesetz bildet. Denn im Gegensatz zu diesem Gesetze wäre das Tellur das erste Element, dessen Eigenschaften eine periodische Function des Atomgewichtes nicht sind.

Diese Anomalie könnte aber auch nur scheinbar sein und dafür gibt es folgende mögliche Erklärungsweisen:

a) Die Bestimmung des Atomgewichtes könnte fehlerhaft sein. Aus der vollständigen Übereinstimmung des auf gravimetrischem (Versuch 33) und auf volumetrischem Wege (Versuch 38—41) ermittelten Atomgewichtes 127 61 lässt sich durchaus nicht annehmen, dass die benutzte, äusserst genaue Methode einen Fehler von drei bis vier Einheiten im Atomgewicht bedingen könnte, da ein solcher Fehler 200mal grösser wäre, als die grösste Abweichung vom Mittelwerth (= ±0·02).

b) Das Bromid könnte ein Oxybromid enthalten. Dies war ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da das Bromid ohne Rückstand sublimirte und sich leicht und vollständig in Weinsäure löste, während das Oxybromid dabei einen Rückstand von telluriger Säure hinterlässt. Um aber die Abwesenheit des Oxybromids und des Sauerstoffs direct nachzuweisen, führte ich eine vollständige Analyse des Tellurtetrabromids aus.

Versuch 42. 4·4392 *g* im Vacuum sublimirtes Tetrabromid wurden in Salzsäure gelöst und durch schwefelige Säure gefällt. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde eingedampft und die letzte Spur Tellur ebenfalls durch schwefelige Säure ausgefällt. Das durch verkehrte Filtration gesammelte Tellur wurde im Kohlensäurestrome getrocknet. Sein Gewicht betrug 1·2764 *g* = = 28·75%.

Bei der näheren Untersuchung dieses Tellurs fand sich, dass es aus der Lösung etwas Brom — wahrscheinlich als Dibromid

[1] Welche unter dem weniger tadellosen Namen „Conjecturen“ oder „Speculation“ gangbar ist.



— mitgerissen hatte. Dieser Umstand sollte bei dem folgenden Versuch in Rechnung gezogen werden.

Versuch 43. 3·6247 *g* Tellurtetrabromid wurden wie oben mit schwefeliger Säure gefällt, das Tellur aber im Wasserstoffstrome getrocknet und schliesslich bis 200° erhitzt. Es entweichen hierbei sauere, Silbernitrat trübende Dämpfe, aber das in ganz geringem Grade sich verflüchtigende Tellur condensirte sich vollständig in dem kälteren Theile des Apparates. Das Gewicht des Tellurs betrug 1·0350 *g* = 28·55%.

Aus diesem, mit keinen Fehlern behafteten Versuche, combinirt mit den Versuchen 38 bis 41, ergibt sich die Zusammensetzung des Tellurtetrabromids wie folgt:

Tellur	28·55
Brom	71·48
Summe	100·03

Daraus folgt, dass das Tellurtetrabromid keinen Sauerstoff und demnach kein Oxybromid beigemengt enthält.

c) Die dritte Annahme ist folgende:

Das Tellur ist kein einheitlicher Körper, sondern enthält fremde Elemente beigemengt, die ein höheres Äquivalent besitzen als das Bromäquivalent des Tellurs. Das letztere beträgt 127·6 : 4 = 31·9, sollte aber nur etwa 31 betragen. Es könnten dies zum Theile bekannte Elemente sein, wie Selen (Äquivalent aus dem $SeBr_2$ = 39·5), Antimon (Äquivalent = 40), Wismuth (Äquivalent = 69·5), zum Theil aber noch unbekannte Elemente derselben natürlichen Gruppe, wie z. B. das Mendelejeff'sche Ekatellur mit dem Atomgewicht 166 oder Dwitellur mit dem Atomgewicht 214. Ihre Eigenschaften würden sich ergeben aus der Stellung dieser Elemente im natürlichen System.

Bevor ich mich zu der Annahme entschliessen konnte, dass das Tellur eine auffallende Ausnahme von dem periodischen Gesetz bildet, welche das letztere zum grossen Theil illusorisch machen würde, nahm ich mir vor, die zusammengesetzte Natur des Tellurs eingehend zu prüfen. Denn, ist das periodische Gesetz richtig, so lässt sich auf dem Wege der Deduction, wie ich schon

vor acht Jahren gezeigt habe,[1] schliessen, dass dem Tellur irgend ein Körper beigemengt ist, der sein Atomgewicht scheinbar höher erscheinen lässt.

Versuche zur Zerlegung des Tellurs.

Erste Methode.

Das Tellurtetrabromid wurde im Vacuum fractionirt sublimirt. Der flüchtigere Antheil gab das Atomgewicht Te = 127·60 bis 127·63 (siehe Versuche 38 und 39), der weniger flüchtige Antheil gab Te = 127·59—127·63 (Versuche 40 und 41).

Zweite Methode.

Ein Kilogramm Rohtellur wurde mit Königswasser oxydirt und die mit Salzsäure mehrmals eingedampfte Lösung mit Schwefeldioxyd gefällt. Das Gewicht des erhaltenen reineren Tellurs betrug 528 *g*. Dasselbe wurde im Wasserstoffstrome mit Cyankali geschmolzen, die zerschlagene Schmelze mit luftfreiem Wasser ausgelaugt und nach erfolgter Lösung liess man den unlöslichen Rückstand absitzen. Dann wurde die weinrothe wässerige Lösung decantirt. Der unlösliche Rückstand wurde filtrirt und schnell mit Wasser gewaschen. Ich bezeichne denselben als Fraction I. Die weinrothe Lösung des Kaliumtellurids wurde in einer halbgefüllten Flasche mit oft erneuerter Luft geschüttelt. Das so ausgeschiedene Tellur stellt Fraction II vor. Das Filtrat wurde durch einen Luftstrom beinahe vollständig gefällt: Fraction III. Aus dem nur schwach gefärbten Filtrat wurde durch überschüssige Luft der Rest des Tellurs gefällt: Fraction IV.

---

[1] Brauner, Sitzungsber. d. kais. Akademie der Wiss. LXXXIV. 1221. Ebenso wie es mir vor Jahren auf dem Wege reiner Deduction gelungen ist, zu zeigen, dass das Atomgewicht des Berylliums nicht, wie die Herren Nilson und Pettersson annahmen, Be''' = 13·6 ist, sondern Be'' = 9·1. Aber die genannten Herren sind nicht nur anfangs über meine Argumente mit Stillschweigen hinweggegangen, sondern merkwürdigerweise auch dann, nachdem sie selbst die volle Richtigkeit meiner Ansicht experimentell bewiesen haben. Ebenso verhielten sie sich meiner ausführlichen Argumentation gegenüber (l. c.), in der ich die Existenz der Moleküle $AlCl_3$, $FeCl_3$ vorhersagte.

Das nun tellurfreie Filtrat enthielt alles Kupfer als Kaliumkupfercyanür und lieferte nach theilweiser Sättigung mit Salzsäure unter Einwirkung von Luft eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers, dessen Natur zu ergründen mir nicht gelungen war. Selen war darin nicht enthalten.

Das Gewicht der einzelnen Fractionen war wie folgt vertheilt.

Fraction I	= 25 *g*
„ II	= 56 *g*
„ III	= 382 *g*
„ IV	= 11 *g*
Summe..	474 *g* = 47·4%.

Die fehlenden 54 *g* gingen der Hauptsache nach als Kupfer in die letzte Mutterlauge über.

Aus den einzelnen Fractionen wurde reines Tellur durch Sublimation (Destillation) im Wasserstoffstrome dargestellt. Dabei hinterliess Fraction I einen Rückstand, der aus einem Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle bestand, ein Umstand, der mit Rücksicht auf die wenig studirten Reactionen der Elemente dieser Gruppe seine eingehende Untersuchung bisher sehr erschwerte.

Das aus den verschiedenen Fractionen dargestellte reine Tellnr wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetrabromid übergeführt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Versuch Nr.	$TeBr_4$ *g*	Ag_4 *g*	Brom %	Atomgewicht des Te
Fraction I.				
42	3·07912	2·97064	71·472	127·67
43	5·47446	5·28157	71·472	127·67
Fraction II.				
44	3·30927	3·19313	71·482	127·60
Fraction V.				
45	7·26981	7·01414	71·477	127·64
46	3·52077	3·39667	71·471	127·67.

Die Übereinstimmung der einzelnen Resultate ist so auffallend, dass sie bei der absolut homogenen Natur des Tellurs

nicht grösser sein könnte; denn die grösste Abweichung vom Mittel fällt innerhalb der übrigens sehr geringen Versuchsfehler.[1] Wollte man diese Zahlen auf das Vacuum reduciren, so müsste man das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids kennen.

Versuch 47. Ich bestimmte das specifische Gewicht in durch Natrium vollkommen entwässertem und darüber rectificirtem Benzol. Dasselbe besass bei 15° C. (Wasser von 4° = 1) das specifische Gewicht = 0·88456. Das Gewicht im Vacuum betrug:

Tellurtetrabromid...... 3·40584 *g*
Verdrängtes Benzol.... 0·69904 *g*

Das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids beträgt 4·310 im Vacuum bei 15° C. (Wasser von 4° = 1).

Beim Wägen in der Luft verliert

1 *g* Tellurtetrabromid... 0·274 *mg*
1 *g* Silber............ 0·112 *mg*

Man erhält das Atomgewicht des Tellurs im Vacuum, wenn man der in der Luft gefundenen Zahl 0·07 hinzuaddirt.

Dritte Methode.

Ich nahm mein reinstes im Wasserstoffstrome destillirtes Tellur und verwandelte es in der sub *G* beschriebenen Weise in das Tellurdioxyd. Die fein pulverisirte Masse wurde mit destillirter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Tellurdioxyd leicht in Lösung, unter Zurücklassen einer geringen Menge eines unlöslichen weissen Pulvers. Das letztere geht beim Kochen mit viel überschüssiger Salzsäure in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten oder theilweisen Verdampfen der Säure wieder ab. Die von diesem Pulver — das wegen seiner geringen Menge keine eingehende Prüfung gestattete — getrennte Lösung wurde mit Wasser so weit verdünnt, als dies möglich war, ohne dass sich unlösliches Oxychlorid bildete, und ein aliquoter Theil wurde mit titrirtem Ammoniak gefällt. Aus der verbrauchten Menge wurde die zur vollständigen Fällung der Hauptmasse der Lösung nöthige Menge

[1] Ein Fehler von ±0·1 *mg* Silber verändert bei 1 *g* Substanz das Atomgewicht des Tellurs um ±0·05, bei 5 *g* Substanz um ±0·01.



desselben Ammoniaks berechnet und die Tellurlösung damit fractionirt gefällt. Das gefällte Tellurigsäurehydrat wurde filtrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Es war auffallend zu beobachten, dass, um das gleiche Volum von telluriger Säure zu fällen, ganz ungleiche Mengen von Ammoniak nöthig waren:

Fraction	1	erforderte	30 cm^3
„	2	„	30 „
„	3	„	30 „
„	4	„	50 „
„	5	„	50 „
„	6	„	150 „
„	7	„	150 „
„	8	„	60 „

Durch weiteren Zusatz von Ammoniak trat keine Fällung mehr ein.

Fraction 9 wurde nach Ansäuern mit Salzsäure durch schwefelige Säure in metallischem Zustande gefällt.

Fraction 10. Nach Verjagen der schwefleigen Säure wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es entstand ein hellrothbraunes Sulfid, dessen geringe Menge seine Natur zu ergründen nicht gestattete.

Fraction 1. Die gefällte tellurige Säure wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefeliger Säure gefällt und das gut gewaschene Tellur im Kohlensäurestrome bei 100° getrocknet. Das Tellur wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetrabromid übergeführt und dieses nach Stas (combinirt gewichts- und mass-analytisch) analysirt. [1]

Versuch 48.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Atomgewicht des Te
1·85162	1·77858	71·160	129·63

Versuch 49. Das im Kohlensäurestrom geschmolzene Tellur wurde im Wasserstoffstrome sublimirt und in das Bromid übergeführt.

[1] Die Ausführung jeder dieser Bestimmungen erfordert eine Arbeit von mehreren Tagen.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
2·35650	2·27363	71·494	127·63

Fraction 2. Das aus der tellurigen Säure durch schwefelige Säure gefällte Tellur wurde im Vacuum getrocknet und im Wasserstoffstrome nur geschmolzen. Aus dem Tetrabromid wurde das leichter flüchtige Dibromid durch fractionirte Sublimation entfernt, aber das Tetrabromid selbst wurde nicht sublimirt, da es sich hiebei unter Entwickelung von violetten Dämpfen sehr leicht zersetzte. Seine Lösung in Weinsäure war nicht rein gelb, sondern grünlich-braun.

Versuch 50.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·46740	1·38428	69·886	137·72

Fraction 4. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome, das Bromid im Vacuum sublimirt.

Versuch 51.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·51931	1·46564	71·465	127·71

Fraction 9. Das Tellur bildet glänzende Kugeln von krystallinischer Structur. Sein Pulver ist nicht grauschwarz, sondern braun. Das Bromid ist hellgelb, nach dem Erhitzen im Vacuum dunkel gelbgrünn. Im Vacuum lässt es sich absolut nicht ohne Zersetzung sublimiren. In Weinsäure oder Citronensäure wird es mit grünlichbrauner Farbe gelöst und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit etwas freies Tellur ab.

Versuch 52.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·48180	1·42573	71·279	128·88

Versuch 53. Das Bromid wurde nun im Vacuum so lange sublimirt, bis es ein unzersetzt sublimirendes Product lieferte.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·43985	1·38942	71·488	127·57

Die erhaltenen Resultate führen zu dem folgenden merkwürdigen Schlusse.

Sublimirt man das auf welch immer für eine Weise dargestellte Tellur im Wasserstoffstrome, so erhält man durch Analyse des sublimirten Bromids stets das im Mittel 127·64 betragende Atomgewicht. Denn die Summe der in den Versuchen 38—46, 49, 51 und 53 eingewogenen Tetrabromidquantitäten und der entsprechenden Silbermengen ergibt das folgende Resultat:

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Tellur Atomgewicht
34·59027	33·57355	127·64

Versuch 51, Max....... 127·71
Versuch 53, Min....... 127·57
Differenz.. 0·14

Grösste Abweichung vom Mittel.... ±0·07
Wahrscheinlicher Fehler[1] .... ±0·008

Wird aber das Tellur nur im Strome eines indifferenten Gases geschmolzen und das Bromid nicht sublimirt, so erhält man (bei der Fractionirung des Tellurs) höhere Zahlen. So folgen aus den Versuchen 48, 50 und 52 die Zahlen

$$Te = 129\cdot63,\ 137\cdot72 \text{ und } 128\cdot88.$$

Die Differenzen sind zu gross, um blossen Versuchsfehlern zugeschrieben zu werden, denn die Differenz zwischen 137·72 und 127·64 = 10·18 ist 144mal grösser als die grösste Abweichung vom Mittel und 1272mal grösser als der wahrscheinliche Fehler. Aber selbst bei der kleinsten Zahl 128·88 beträgt die Differenz 17, respective 155mal so viel, als die grösste Differenz, respective der wahrscheinliche Fehler des Endresultats.

---

[1] Berechnet nach der Formel $\pm 0\cdot6745 \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}}$ wobei S = Summe der Fehlerquadrate, n = Zahl der Versuche.

Es folgt also daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome ein Bestandtheil des Tellurs zum Theil verloren geht, dessen Gegenwart in den letzten drei Fällen das Atomgewicht erhöht.

Merkwürdig bleibt aber die Thatsache, die ohne die Existenz des periodischen Systems absolut nichts Auffälliges haben würde, dass in den meisten Fällen das „Verbindungsgewicht" des Tellurs constant ist, so dass diejenige Menge Materie, die als „Tellur" bei den Reactionen auftritt, 127·6 beträgt, wenn Sauerstoff = 16 ist.

Das Tellur ist ein wahres „Gadolinium"[1] der Schwefelwasserstoffgruppe!

Bevor ich die vorhergehenden, nach einer einzigen brauchbaren, aber durch *G*, Versuch 27, bestätigten Methode gewonnenen Resultate zu deuten im Stande war, versuchte ich das Atomgewicht des Tellurs nach einer anderen genauen Methode zu bestimmen. Es sollte das Tellurbromid $TeBr_2$ analysirt werden. Sind beide Methoden fehlerfrei und das Material homogen, so muss die mit 100 Theilen Tellur verbundene Menge Brom im Dibromid zu der mit 100 Theilen Tellur im Tetrabromid verbundenen Menge sich genau wie 2 : 4 oder 1 : 2 verhalten.

I. Analyse des Tellurdibromids.

Das Dibromid entsteht aus dem Tetrabromid nach der Gleichung: $TeBr_4 + Te = TeBr_2$. Das Dibromid bereitete ich, indem ich eine gewogene Menge reines Tetrabromid mit etwas mehr als der theoretisch nöthigen Menge Tellurpulver im Kohlensäurestrome zusamenschmolz und dann im Vacuum sublimirte. Es bildet eine dunkel schwargrüne krystallinische Masse von gelblicholivengrünem Pulver und bei vorsichtiger Sublimation schöne matt-

[1] „Gadolinium"-Oxyd nannte bekanntlich Nordenskiöld (Compt. rend. 103. 795) das angeblich ein constantes Moleculargewicht besitzende, in verschiedenen Mineralien vorkommende Gemisch der Oxyde von Yttrium, Erbium und Ytterbium. Rammelsberg (Berl. Akad. Ber. 30. 549) zeigte jedoch später, dass diese Annahme mit dem Resultat seiner Analysen in Widerspruch steht.

glänzende Nadeln. Es schmilzt bei circa 210° und siedet im Vacuum bei etwa 280°, sublimirt aber schon bei 200°. Sein Dampf ist schön dunkelviolett. Es ist ungemein hygroskopisch, so dass jedes Stäubchen an der Luft schnell in schwarzes festes Tellur, welches von einem gelben Tröpfchen der wässerigen Tetrabromidlösung umgeben ist, verwandelt wird. In concentrirter Weinsäurelösung löst sich das Tellurdibromid zum Theil als solches mit grünlichbrauner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Tellur als feines Pulver abgeschieden und die Lösung wird gelb oder orange von gelöstem Tetrabromid.

$$2\,TeBr_2 = Te + TeBr_4.$$

Durch überschüssiges Wasser wird die Lösung entfärbt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Tellurtartrat. In der filtrirten Lösung wurde das Brom unter Benützung der verkehrten Filtration als Bromsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Die Operation wurde stets im verfinsterten Raume bei gelbem Licht vorgenommen.

Versuch 54. Das Dibromid wurde in dem oben beschriebenen aus Asbestpappe gefertigten Trockenschranke in einer beiderseits offenen Glasröhre im Kohlensäurestrome bei 210° sublimirt. Das überschüssige im Dibromid gelöste Tellur hinterbleibt nach Wegsublimiren des Dibromids in Gruppen von prachtvoll silberglänzenden Krystallnadeln.

0·5526 *g* Dibromid lieferten 0·7160 *g* Bromsilber. Daraus Brom = 55·14%.

Versuch 55. Im Vacuum sublimirte Krystalle des Dibromids. 0·8322 *g* lieferten 1·0726 *g* Bromsilber, = 54·85% Brom.

Versuch 56. 2·3741 *g* im Kohlensäurestrome sublimirtes Dibromid lieferten 3·1693 *g* Bromsilber, = 55·02% Brom.

Versuch 57. 1·00872 *g* im Kohlensäurestrome sublimirtes Dibromid von anderer Darstellung lieferten 1·29556 *g* Bromsilber, = 54·658% Brom.

In allen Versuchen wurde das ausgeschiedene Tellur nach Decantation der ersten weinsauren Lösung mit Hilfe des in Fig. 4 abgebildeten Apparates, unter frischer Weinsäurelösung auf das feinste zerrieben, weil sonst geringe Mengen Bromid, durch Ein-

hüllen in das Tellur, der Lösung entgehen könnten, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 58. 1·3856 $TeBr_2$, bloss mit Weinsäure extrahirt, aber nicht zerrieben, lieferten 1·6730 AgBr, = 51·38% Brom.

Es wurde desshalb in allen obigen Versuchen das gut ausgewaschene Tellur noch in dem Fig. 1 abgebildeten Apparat in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Weinsäure mit Silbernitrat versetzt. Es bildete sich dabei ein geringer flockiger, grauviolett gefärbter Niederschlag, der aber kein Bromsilber enthielt, aber auch nicht dem Tellurbrechweinstein entsprach.

Der Bromgehalt des Tellurdibromids, wie er sich aus den obigen mit grosser Vorsicht ausgeführten Analysen ergibt: Br = 55·14, 54·85, 55·02 und 54·66%, bleibt hinter der auf Grund des Atomgewichtes Te=127·64 berechneten Zahl Br=56·62% bedeutend zurück. Das aus der höchsten Procentzahl 55·14 berechnete Atomgewicht beträgt Te = 130, das aus der kleinsten Te = 133.

Aus den Analysen des Tellurtetrabromids und des Tellurdibromids, sowie den dabei gemachten Beobachtungen folgt:

Das „Tellur" ist kein einfacher Körper.

Für die zusammengesetzte Natur des Tellurs spricht ferner der folgende Umstand. Fällt man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd successive mit Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der gewöhnlich für das Tellurdisulfid gehalten wird. Gleichzeitig wird die überstehende Flüssigkeit gelbbraun opalisirend oder besser fluorescirend von der Gegenwart einer colloidalen Modification des Disulfids. Der braune Niederschlag nimmt zu, so lange der Schwefelwasserstoff nicht im Überschusse vorhanden ist. Wird dies aber der Fall, so wird der braune flockige Niederschlag sofort schwarz und dicht (krystallinisch) und besteht nun aus einem Gemisch von Tellur und Schwefel.

Wenn man diesen Niederschlag lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wiederholt auswäscht, so bleiben, trotz tagelanger Digestion

mit Schwefelkohlenstoff, einige Procent Schwefel hartnäckig zurück, wie besondere im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche gezeigt haben.[1] Dies ist höchst wahrscheinlich der Gegenwart von unter diesen Umständen beständige Sulfide bildenden Beimischungen zuzuschreiben.

Ich bemerke ferner, dass aus dem Verlaufe der Fractionirung mit Ammoniak folgt, dass dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen.

Sind die in den Versuchen 1—19 von mir durch Synthese des Tellurdioxyds und des Tellursulfats erhaltenen, Te = 125—126 ergebenden Zahlen etwa für unrichtig zu erklären?

Ich muss dies auf das Entschiedenste verneinen!

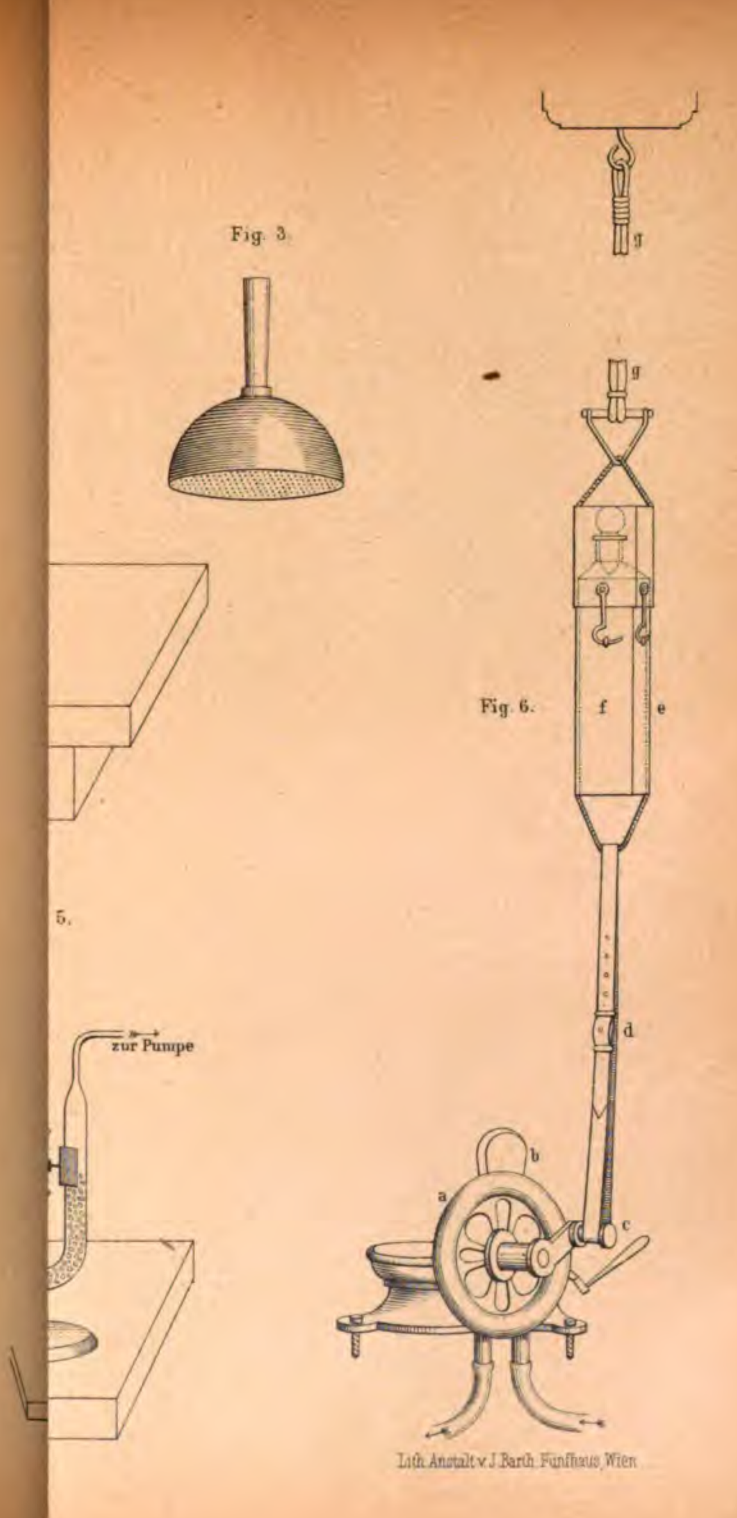
Im Gegentheil betrachte ich diese Versuche als eine weitere Bestätigung der Ansicht, dass das von mir verwendete reinste „Tellur" ein zusammengesetzter Körper ist. Denn ein Gemisch mehrerer Elemente wird voraussichtlich dem Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältniss besitzen, als gegenüber dem Brom, und in der That ist die Beständigkeit der aus den verschiedenen Fractionen dargestellten Bromide verschieden.

Die nächste Aufgabe besteht in Folgendem: Die Natur der fremden Bestandtheile des Tellurs zu ergründen, und das reine davon freie wahre Tellur zu bereiten, um zu sehen, ob sein Atomgewicht geringer ist als das des Jods, also etwa 124 beträgt.

Ich bitte meine Herren Fachgenossen, mir dieses schwierige und zeitraubende Thema, dass ich nach sechs Jahren endlich zu bewältigen beginne, noch auf einige Zeit zur freien Bearbeitung zu überlassen, und bemerke noch, dass sich ein Theil der von mir erhaltenen weiteren Resultate bereits in den Händen der kaiserlichen Akademie befindet.

---

[1] Vergl. auch Becker, Lieb. Ann. 180. 257.



Lith. Anstalt v. J. Barth. Fünfhaus, Wien

Über die Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches

von

Rudolf Benedikt und **Karl Hazura.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1889.)

Im Anschlusse an eine Untersuchung des Destillatstearins, welche der Eine von uns im vergangenen Jahre ausgeführt hat, haben wir uns auch mit dem Elaïn des Handels näher beschäftigt und vornehmlich nach einer Methode gesucht, welche den Nachweis zu erbringen gestattet, ob ein gegebenes Elaïn aus einem animalischen oder vegetabilischen Fette dargestellt sei.

Die Stearinkerzenfabrication, welche das Elaïn, die technische Ölsäure, als Nebenproduct liefert, verarbeitet vornehmlich Rinder- und Hammeltalg und Palmöl. Die durch Kalk- oder Schwefelsäureverseifung in Freiheit gesetzten Gesammtfettsäuren werden einer passenden Reinigung, eventuell durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, unterworfen und sodann warm gepresst, wobei die flüssigen Fettsäuren mit einem grösseren oder geringeren Gehalt an festen Säuren abfliessen. Die letzteren scheiden sich beim Erkalten zum Theil aus und werden durch Abfiltriren gesammelt, das Filtrat kommt unter dem Namen Elaïn in den Handel.

Nachdem nun Hazura, zum Theil im Vereine mit Anderen, bisher kein vegetabilisches Fett auffinden konnte, welches nicht grössere oder geringere Mengen Leinölsäure enthielte, und dies auch kürzlich für Olivenöl nachgewiesen hat, lag es nahe, auch die festen Fette auf einen Gehalt an Linolsäure zu prüfen, und es

hat sich dabei herausgestellt, dass die vegetabilischen Fette Linolsäure enthalten, während in den Fetten der Landsäugethiere neben Ölsäure keine andere flüssige Fettsäure vorkommt.

Wir haben bisher Palmöl, Cacaobutter, Rindertalg und Schweinefett untersucht. Den Rindertalg haben wir aus frischem Rinderfett, das Schweinfett aus sogenantem Schmeer oder Nierenfett im Laboratorium ausgeschmolzen, die beiden Pflanzenfette aus ersten Quellen bezogen und überdies auf ihre Reinheit geprüft.

Aus sämmtlichen Fetten wurden zunächst die flüssigen Fettsäuren dargestellt und dann nach der von Hazura nun schon wiederholt beschriebenen Methode mit Permanganat oxydirt und die Oxydationsproducte genau nach dem von ihm gegebenen Vorschriften von einander getrennt.

Dabei konnten aus 50 *g* flüssiger Palmölsäuren 0·3 *g* einer Säure erhalten werden, welche an ihrer Krystallform, ihren Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt unzweifelhaft als ganz reine Sativinsäure erkannt wurde. Daneben hatte sich Dioxystearinsäure und etwas Azelaïnsäure gebildet.

Ein ganz gleiches Resultat erhielten wir bei Cacaobutter, so dass das Vorkommen von Linolsäure in diesen beiden Fetten mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Zur Prüfung der beiden thierischen Fette wurden weit grössere Mengen flüssiger Fettsäuren, nämlich je 250 *g* verwendet.

Dieselben wurden wie gewöhnlich mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, die Oxydationsproducte durch Ansäuern gefällt, gewaschen, getrocknet, zur Entfernung eines etwa nicht oxydirten Theiles mit Äther extrahirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht.

Die Auskochungen gaben beim Erkalten eine nicht unbeträchtliche Trübung, welche sich aber nicht, wie dies bei anderen Fetten der Fall war, rasch zu Flocken ballte und absetzte, sondern sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieb und sich schwer abfiltriren liess. Wir versetzten desshalb diese ersten Filtrate mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, worauf sie sich rasch klärten und abfiltrirt werden konnten.

Sodann wurden die Fettsäuren noch wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei stets noch geringe

Mengen von Oxysäuren in Lösung gingen, welche sich flockig absetzten und auf einem separaten Filter gesammelt wurden.

Wir haben somit im Ganzen zwei Fractionen extrahirt, von denen jede für sich weiter auf Sativinsäure geprüft wurde. Beide zeigten genau das gleiche Verhalten.

Sie waren in kochendem Wasser ganz unlöslich und schmolzen darin zu Öltröpfchen zusammen, enthielten somit keine Sativinsäure. Aus Alkohol krystallisirt, schmolzen sie bei 120° und zeigten alle Eigenschaften noch nicht ganz reiner Dioxystearinsäure. Eine genauere Untersuchung und vollständige Reinigung der Substanz war unmöglich, weil ihre Menge zu gering war.

Da reine Dioxystearinsäure in kochendem Wasser so gut wie unlöslich ist, war noch die Frage offen, wieso, wenn auch nur geringe Mengen dieser Säure beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser in Lösung gegangen waren. Die ersten Auskochungen, welche ohne Zusatz von Schwefelsäure gemacht worden waren, enthielten offenbar noch eine kleine Menge Seife, welche bei der Neutralisation des vom Manganhyperoxyd abfliessenden alkalischen Filtrates mit Schwefelsäure von den klumpigen Ausscheidungen eingeschlossen geblieben war.

Dass auch bei den ferneren Auskochungen mit angesäuertem Wasser Dioxystearinsäure in Lösung ging, erklärt sich daraus, dass diese Säure in verdünnter kochender Schwefelsäure merklich löslich ist. Wir haben uns davon überzeugt, dass ganz reine Dioxystearinsäure nach dem Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser Filtrate gibt, aus welchen sich beim Erkalten reichlich lockere weisse Flocken abscheiden.

Der Versuch ist zweimal mit Talg und einmal mit Schweinefett mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden, ohne dass es gelungen wäre, auch nur Spuren von Sativinsäure zu finden, so dass die Abwesenheit von Linolsäure in diesen beiden Fetten mit Sicherheit behauptet werden kann.

Die beim Talg und Palmöl gewonnenen Resultate genügen zur Entscheidung der Frage nach dem Ursprunge einer technischen Ölsäure. Je nachdem eine Probe bei der Oxydation Sativinsäure liefert oder nicht, ist dieselbe aus Palmöl, eventuell aus Palmöl und Talg, oder aus reinem Talg hergestellt.

Auf Grund dieser Versuche wird man unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Hazura's Untersuchungen der flüssigen Pflanzenfette zur Darstellung reiner Ölsäure stets nur animalische Fette, am besten Rindertalg oder Schweinefett verwenden.

Da die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren durch Extraction mit Äther eine lästige Arbeit ist, wenn der Gehalt der Mischung an den ersteren gross ist, empfiehlt es sich, vom Talgöl oder Schmalzöl auszugehen, Producte, welche durch kaltes Pressen der genannten Fette gewonnen werden. Oder man verseift die Fette, scheidet die Fettsäuren ab, lässt sie erstarren und gewinnt durch Abpressen in dichter Leinwand ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, sehr ölsäurereiches Säuregemenge, welches nun in die Bleisalze übergeführt wird. An dessen Stelle kann man auch ein aus reinem Talg mittelst Kalkverseifung gewonnenes, sogenanntes Saponificat-Elaïn verwenden, welches man noch in der oben angegebenen Weise auf einen Gehalt an Linolsäure prüfen kann.

Obwohl wir nur eine kleine Zahl von festen Fetten in den Kreis der Untersuchung einbezogen haben, glauben wir es doch als wahrscheinlich hinstellen zu können, dass sich die Pflanzenfette von den Fetten der Landsäugethiere ganz allgemein durch einen Gehalt an Linolsäure unterscheiden, eine Thatsache, welche vielleicht auch die Aufmerksamkeit des Physiologen verdient.

Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen

Von

Richard Firbas.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.

Das Vorkommen des narcotisch, giftig wirkenden Solanins in zahlreichen Solaneen und speciell solchen, welche als Nahrungsmittel die ausgedehnteste Verbreitung gefunden haben, brachte es mit sich, dass man sich vom sanitären, wie vom Standpunkte der Chemie aus der Erforschung dieses Körpers mit besonderem Interesse zuwandte. Desfosses[1] beschäftigte sich als der Erste im Jahre 1820 mit Solanin. Ihm folgten dann Henry,[2] Payen und Chevalier,[3] Pelletier,[4] Baup,[5] Reuling,[6] Wackenroder,[7] Otto,[8] und in neuerer Zeit Gmelin,[9] Zwenger und Kind,[10] sowie Hilger und Martin.[11]

---

[1] Berzelius, Jahresbericht, 1, 1822.

[2] Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger-Seidel, Bd. 8, Heft I.

[3] Ebendaselbst.

[4] Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuerer Arzneimittel von P. Magendie, übersetzt von Dr. Kunze, 6. Aufl.

[5] Ebendaselbst.

[6] Annalen der Chemie, 7, 2, 1833.

[7] Archiv der Pharmacie, 33, 59.

[8] Journal für praktische Chemie, von Erdmann und Schweigger-Seidel.

[9] Annalen der Chemie, 110, 167.

[10] Ebendaselbst 118, 129 und 123, 341.

[11] Ebendaselbst 195, 317.

Die genannten Autoren beschäftigen sich in ihren Abhandlungen einerseits mit der Darstellung des Solanins, der Beschreibung seiner Eigenschaften und verschiedener qualitativer Reactionen, anderseits mit der Analyse des Solanins und der durch Zerlegung des Solanins mit Salzsäure erhaltenen Spaltproducte. Allgemein wird das Solanin in zwei Formen, als krystallinisch und amorph beschrieben, und zwar heben speciell Reuling, Wackenroder, Otto und Zwenger und Kind diese Thatsachen hervor, ohne an der Identität beider Körper zu zweifeln. Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Solanins gehen jedoch sehr auseinander. Es weichen nicht bloss die Analysenresultate verschiedener Forscher von einander beträchtlich ab, so dass bis jetzt auch nicht zwei Chemiker für einen der hiehergehörigen Körper dieselbe empirische Formel aufgestellt haben, sondern es zeigen auch die Analysen eines und desselben Forschers oft eine sehr geringe Übereinstimmung. Da weiters auch noch kein Versuch unternommen wurde, welcher die Constitution des Solanins klar gelegt hätte, erschien es als ein dankenswerthes Thema, sich mit dem Studium des Solanins zu beschäftigen, und ich habe mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lieben dieser Aufgabe unterzogen.

Bevor ich in das Detail eingehe, will ich die Resultate der Arbeit in einige kurze Sätze zusammenfassen: Bei der Darstellung des Solanins wurde krystallisirtes und amorphes Product erhalten. Obwohl die beiden in dieselben Spaltungsproducte, nämlich Solanidin und Zucker zerfallen, und diese letzteren sich in beiden Fällen als identisch erwiesen haben, sind krystallisirtes und amorphes Product auf Grund der angestellten Versuche doch als von einander verschieden zu betrachten, während sie bisher für chemisch identisch galten. Für die krystallisirte Verbindung, welche am meisten Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit der bisher als „Solanin“ bezeichneten Base zeigte, wurde dieser Name beibehalten. Für das amorphe Product wurde im Folgenden der Name „Solaneïn“ benützt. Die Analysenresultate haben dazu geführt, einerseits für Solaneïn ein empirische Formel aufzustellen, andererseits aber auch für Solanin und Solanidin Formeln zu berechnen, welche von den bisherigen abweichen. Das Solanidin wurde ausser in Form der

freien Base auch als Chlorhydrat und als Sulfat analysirt, wobei eine anormale Zusammensetzung dieser beiden Salze constatirt wurde. Der aus Solanin und Solaneïn abgespaltene Zucker erwies sich in beiden Fällen als identisch, in seinen Eigenschaften jedoch von Dextrose verschieden. Als Versuch zur Aufklärung der Constitution des Solanidins mag die Darstellung des Diacetylsolanidins gelten, durch dessen Analyse nachgewiesen wurde, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe demselben in Form von Hydroxylen angehören.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich daran gehen, den Weg zu beschreiben, welcher bei der Darstellung des Solanins und Solaneïns eingeschlagen wurde.

Darstellung und Analyse des Solanins und Solaneïns.

200 *k* frischer Kartoffeltriebe wurden partienweise zu einem Brei zerstampft, und dieser mit zweiprocentiger Essigsäure durch 12 Stunden digerirt. Nachdem durch Coliren die Flüssigkeit vom Rückstande getrennt, und letzterer bis zur Trockene abgepresst war, wurde die gesammte erhaltene Flüssigkeit auf ungefähr 50° erwärmt und in der Wärme mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Von dem sich stets rasch absetzenden Niederschlage wurde abfiltrirt und der sodann getrocknete Niederschlag durch Kochen mit 85-procentigem Alkohol am Rückflusskühler extrahirt. Dem heiss abfiltrirten Alkohol wurde noch so viel wässeriges Ammoniak zugesetzt, dass eben eine schwache Trübung sichtbar wurde. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich stets eine bedeutende Menge eines Gemenges von Solanin und Solaneïn ausgeschieden. Das auf diese Weise erhaltene Rohproduct betrug 125 *g*.

Die nächste Aufgabe war nun die, Solanin und Solaneïn von einander zu trennen, was denn auch nach langer Mühe durch oftmaliges Umkrystallisiren aus 85-procentigem heissen Alkohol gelang. Schliesslich wurden 27 *g* vollständig reinen, in feinen Nadeln krystallisirten Solanins erhalten und 35 *g* vollständig amorphen Solaneïns, welches auf keine Weise in Solanin übergeführt werden konnte.

Es folgt nun die Analyse dieser beiden Körper:

A. Solanin.

I. 0·1504 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0105 *g*, hierauf bei 100° C. 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0112 *g* = 7·46%.

0·1392 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd 0·3124 *g* CO_2 und 0·1107 *g* H_2O.

II. 0·1742 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0113 *g*, hierauf bei 100° 0·0008, im Ganzen 0·0121 *g* = 6·93%.

0·1621 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3636 *g* CO_2 und 0·127 *g* H_2O.

III. 0·2618 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·017 *g*, hierauf bei 100° 0·0013 *g*, im Ganzen 0·0183 *g* = 6·98%.

0·2435 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5434 *g* C_2O und 0·1962 *g* H_2O.

IV. 0·8137 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·4 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0113 *g* berechnet.

V. 0·8096 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·1 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0103 *g* berechnet.

VI. 0·8476 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben, nach Dumas behandelt, bei 16° C. und 763·4 *mm* Barometerstand 11·4 *cm*³ N, woraus sich der Stickstoff mit 0·0132 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C	61·2	61·11	60·93	—	—	—
H	8·84	8·90	8·95	—	—	—
N	—	—	—	1·39 (K.)	1·30 (K.)	1·56 (D.)

	Berechnet für	
	$C_{52}H_{93}NO_{18}.{}^1/_2H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
C....	61·16	61·23
H ...	9·04	9·11
N ...	1·35	1·37.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen Zustand zu bei 100° trockenem Zustand:

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$C_{52}H_{93}NO_{18}.4{}^1/_2H_2O$
7·46	6·93	6·98	7·36.

Zum Vergleiche mögen hier folgende Analysen dienen:

	Blanchet	Hilger und Martin		
C....	61·86	60·8	61·0	60·5
H ...	8·87	9·1	9·1	8·7
N ...	1·64	1·7	—	2·00

	Gmelin					
C ...	61·8	62·04	62·02	62·23	61·78	61·84
H ...	8·4	8·74	8·75	8·84	—	8·63
N ...		0·5	—	2·00.		

	Zwenger und Kind				
C....	60·4	60·19	59·72	60·02	59·73
H....	8·48	8·41	8·37	8·45	8·27
N....	1·31	1·42	—	—	—

Das Solanin war in Form von völlig farblosen, nadelförmigen Kryställchen erhalten worden. Es zeigte den Schmelzpunkt scharf bei 244° C., war vollkommen klar löslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in heissem 85%-igen Alkohol, schwieriger in absolutem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Chloroform und Petroleumäther. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wird Solanin nicht verändert.

Die wichtigsten bereits bekannten qualitativen Reactionen auf Solanin, wie das Verhalten gegen Jod und gegen concentrirte Schwefelsäure, wurden wiederholt und konnte die Richtigkeit

derselben vollauf bestätigt werden. Eine saure Solaninlösung wird nämlich durch festes oder in Wasser gelöstes Jod sofort braun gefärbt, während beim Zusammenbringen des Solanins mit concentrirter Schwefelsäure eine orangerothe Färbung auftritt. Das Verhalten des Solanins gegen Mandelin's Reagens — einer Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäure von bestimmter Concentration — wurde gleichfalls beobachtet.

Wird eine kleine Menge Solanin trocken mit dem Reagens zusammengebracht, so zeigt sich eine braune Färbung. Wird wenig Wasser zugesetzt, so tritt eine hübsche Rothfärbung auf, die bei mehr Wasserzusatz vollständig verschwindet, bei Zusatz von Reagens aber wieder auftritt.

Das käufliche Solanin stimmt nach einmaligem Umkrystallisiren aus 85% heissen Alkohol im Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen Präparate vollkommen überein. Salze des Solanins darzustellen, wurde unterlassen, da die Vermuthung nahe lag, dass beim Zusammenbringen des Solanins mit starken Säuren leicht eine Spaltung desselben eintreten könnte.

B. Solaneïn.

I. 0·2116 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0138 *g*, hierauf bei 100° 0·0006 *g*, im Ganzen 0·0144 *g* = 6·8%; 0·1972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·488 *g* CO_2 und 0·1602 *g* H_2O.

II. 0·2396 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0165 *g*, hierauf bei 100° 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0172 *g* = 6·79%; 0·2224 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5486 *g* CO_2 und 0·2205 *g* H_2O.

III. 0·8702 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3 cm^3 HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·01 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden			Berechnet für	
				$C_{53}H_{87}NO_{18}$	$C_{52}H_{83}NO_{18}$
C	67·44	67·26	—	67·30	67·19
H	9·02	9·07	—	9·20	8·93
N	—	—	1·15	1·46	1·51.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden		Berechnet für	
		$C_{52}H_{83}NO_{18}\cdot 3^3/_4 H_2O$	$C_{52}H_{83}NO_{18}\cdot 4H_2O$
6·80	6·79	6·77	7·19.

Das Solaneïn stellt eine vollständig amorphe, hornartige, gelblich gefärbte Masse dar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 208° C., in 85%-igem heissen Alkohol ist es leichter löslich als Solanin, sonst verhält es sich Lösungsmitteln gegenüber gleich jenem. Beim Behandeln mit Mandelin's Reagens tritt die Rothfärbung leichter und intensiver auf als beim Solanin.

Fasse ich die Resultate dieses Capitels kurz zusammen, so kann ich folgende Annahme als gerechtfertigt hinstellen:

Das bisher sogenannte krystallisirte und amorphe Solanin sind nicht identisch, sondern sie sind als von einander chemisch verschieden zu betrachten. Hiefür sprechen die durch die Analysen nachgewiesene Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung, die Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der äusseren Eigenschaften und die Unmöglichkeit, einen dieser Körper in den anderen überzuführen.

Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

Solanin wurde mit zweiprocentiger Salzsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Färbung anzunehmen und trüb zu werden anfing. Nach dem Erkalten hatte sich ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper ausgeschieden, welcher in seinen Eigenschaften und in seinem Aussehen mit dem bisher als Solanidinchlorhydrat bezeichneten Körper übereinstimmte. In der Flüssigkeit hingegen wurde das Vorhandensein einer, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz constatirt. In der Voraussetzung, dass dieser Körper, wie schon früher bekannt war, Zucker sei, wurde derselbe auf folgende Weise isolirt: Die vorerst zur Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat versetzte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelsilber durch Ätzbaryt von der Schwefelsäure befreit und der überschüssige Ätzbaryt durch Kohlensäure entfernt. Die nun erhaltene, anfangs auf dem Wasserbade, zum Schlusse

im Vacuum rasch eingedampfte Flüssigkeit hinterliess einen amorphen Rückstand.

0·3011 *g* dieser im Vacuum bei 60° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4405 *g* CO_2 und 0·1914 *g* H_2O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
C....	39·88	40·00
H ...	7·04	6·66.

Die Analyse bestätigte also die Annahme, es hier mit einem Zucker zu thun zu haben.

Das Solanidinchlorhydrat wurde, in einzelnen Fractionen aus Alkohol umkrystallisirt, der Analyse unterworfen.

I. 0·2447 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6567 *g* CO_2 und 0·2228 *g* H_2O.
II. 0·2406 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6456 *g* CO_2 und 0·2222 *g* H_2O.
III. 0·213 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·556 *g* CO_2 und 0·2105 *g* H_2O.
IV. 0·2352 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·624 *g* CO_2 und 0·2201 *g* H_2O.
V. 0·3972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre durch drei Stunden auf 180° erhitzt 0·1238 *g* ClAg = 0·0306 *g* Cl.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

C ...	73·19	73·19	72·27	71·36	—
H ...	10·1	10·22	10·41	10·99	—
N ...	—	—	—	—	—
Cl ...	—	—	—	—	7·7.

Zum Vergleiche mögen hier die Analysen von Zwenger und Kind dienen. Ihr Präparat war aus alkoholischer Lösung bei überschüssiger Salzsäure durch Äther gefällt.

C	73·68
H	10·09
N	3·25
Cl	8·82.

Da, wie obige Tabelle zeigt, die Analysenzahlen mehrerer Fractionen dieses Chlorhydrates, deren jede für sich aus Alkohol umkrystallisirt wurde, keine constanten waren, wurde das Präparat aus Alkohol unter Zusatz von etwas freier Salzsäure umkrystallisirt, in der Meinung, auf diese Weise einer etwaigen Dissociation des Salzes vorzubeugen. In der That wurde auch jetzt ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten, das in seiner anormalen Beschaffenheit eine gewisse Analogie mit dem später zu besprechenden Solanidinsulfat aufweist.

Das auf diese Weise erhaltene Solanidinchlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2207 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6023 *g* CO_2 und 0·203 *g* H_2O.

II. 0·2471 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6762 *g* CO_2 und 0·2232 *g* H_2O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	
C	74·40	74·62
H	10·19	10·03
Cl	—	—

	Berechnet für	
	$3(C_{40}H_{61}NO_2HCl)HCl.H_2O$	$3(C_{40}H_{61}NO_2.HCl)HCl.1^1/_2H_2O$
C	74·82	74·47
H	9·82	9·86
Cl	7·36	7·32.

Das Solanidinchlorhydrat stellt ein krystallinisches, fast farbloses Pulver dar, welches leicht in heissem Alkohol, dagegen fast gar nicht in Äther löslich ist. Bei 287° bräunt es sich, ohne zu schmelzen. Gegen Mandelin's Reagens verhält es sich gleich dem Solanin.

Auf die Analyse der Platin- und Golddoppelverbindungen des Solanidinchlorhydrates wurde verzichtet. Einerseits war bei der schweren Löslichkeit des Solanidinchlorhydrates in Wasser zu befürchten, ein Gemenge der Metalldoppelverbindung und des Chlorhydrates zu erhalten, andererseits zeigten das versuchsweise im Kleinen dargestellte Platin- und Golddoppelsalz amorphe Beschaffenheit, wesshalb von der Analyse derselben Abstand genommen wurde.

Quantitative Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

I. Operation.

6·9841 *g* bei 100° getrockneter Substanz wurden in 150 cm^3 zweiprocentiger Salzsäure gelöst und die Lösung so lange gekocht, bis sich nach dem Erkalten derselben kein Solanidinchlorhydrat mehr ausgeschieden hatte. Die von dem letzteren abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein Volum von 1000 cm^3 gebracht, und aliquote Theile hievon zur Zuckerbestimmung verwendet. 27·4 cm^3 Zuckerlösung reichten zur vollständigen Ausfällung des in 50 cm^3 der mit ihrem vierfachen Volum verdünnten Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupfer eben aus. Die Titration wurde wie gewöhnlich vorgenommen, indem die Zuckerlösung in die kochende Fehling'sche Lösung eintropfen gelassen wurde. Die Fehling'sche Lösung selbst war unmittelbar vorher aus ihren Componenten zusammengesetzt, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und auf reinen Traubenzucker gestellt worden. 50 cm^3 dieser verdünnten Fehling'schen Lösung entsprachen 0·0485 *g* reinen Traubenzuckers. Nimmt man vorläufig an, dass der Solaninzucker dasselbe Reductionsvermögen besitzt, wie Traubenzucker, so berechnet sich der aus der angewandten Menge Solanin abgespaltene Zucker auf 1·767 $g = 25·3\%$.

Später hat sich jedoch herausgestellt, dass der Solaninzucker sich in mancher Beziehung vom Traubenzucker verschieden verhält. Es wurde aus diesem Grunde das Reductionsvermögen des trockenen Solaninzuckers gegen die mit ihrem vierfachen Volum verdünnte Fehling'sche Lösung besonders bestimmt und in der That gefunden, dass auch das Reductionsvermögen desselben ein von dem des Traubenzuckers verschiedenes ist. Dieselbe

Menge Kupfer, welche durch 0·0485 *g* Traubenzucker als Kupferoxydul gefällt wird, wird durch 0·0601 *g* des Solaninzuckers niedergeschlagen. Legt man der Berechnung des Solaninzuckers diese Zahl zu Grunde, so findet man, dass die obigen 6·9841 *g* bei 100° getrockneten Solanins 2·1875 *g* Zucker = 31·31% geliefert haben. Die Menge des bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates betrug 4·4862 *g*.

II. Operation.

5·299 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei gleicher Behandlung 1·6769 *g* Zucker = 31·64% und 3·3668 *g* bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates.

Wenn ich nun etwas anticipire und die Mengen des gewogenen Solanidinchlorhydrates auf Solanidin nach der später durch Analysen begründeten Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ umrechne, so stellen sich bei der Annahme, dass aus einem Molekül Solanin zwei Moleküle Zucker abgespalten werden, die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{53}H_{93}NO_{18}.{}^1/_2H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
Zucker....	31·31%	31·64%	34·61	35·33
Solanidin ..	58·78	58·14	57·84	58·60.

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie ersichtlich, annähernd auf die berechneten. Auf Grund dieser Analysen könnte man für die Zerlegung des Solanins folgende Formel aufstellen:

$$C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6 + 4H_2O.$$

Die Gegenwart eines bei der Spaltung auftretenden dritten Körpers, welcher den auf 100% fehlenden Rest erklären würde, zu constatiren, ist nicht gelungen. Dagegen wurde bei der im geschlossenen Rohre, sonst aber wie früher vorgenommenen Zerlegung des Solanins mit Salzsäure, die Anwesenheit von Furfurol nachgewiesen. Hat das Auftreten dieses Körpers im vorliegenden Falle auch nur secundäre Bedeutung, indem es sich jedenfalls aus dem Zucker gebildet hat, so erklärt es doch zum Theil die kleinen Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zuckerzahlen.

Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure.

Die Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure wurde auf ganz dieselbe Weise ausgeführt wie beim Solanin. Hiebei wurde die Wahrnehmung gemacht, dass Solaneïn viel rascher in seine Spaltproducte zerfällt, als dies beim Solanin der Fall ist.

0·3000 *g* des auf dieselbe Weise wie dort isolirten Zuckers gaben, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, bei der Verbrennung 0·4395 *g* CO_2 und 0·1873 *g* H_2O.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
C....	39·97	40·00
H....	6·93	6·66.

Dieser Zucker ist also, der Analyse nach zu schliessen, mit dem bei der Spaltung des Solanins erhaltenen Zucker als identisch anzusehen.

Das Solanidinchlorhydrat, welches aus dem Solaneïn gewonnen wurde, stimmte mit dem aus Solanin erhaltenen in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften vollkommen überein. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab das Präparat bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2201 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5939 *g* CO_2 und 0·1932 *g* H_2O.

II. 0·2429 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6555 *g* CO_2 und 0·2151 *g* H_2O.

III. 0·3695 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei dreistündigem Erhitzen auf 180° mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre 0·1008 *g* ClAg = 0·0249 *g* Cl.

In 100 Theilen trockener Substanz:

C......	73·6	73·56	—
H......	9·75	9·83	—
N	—	—	—
Cl	—	—	6·82.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zeigte das Chlorhydrat bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

I. 0·2734 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7476 *g* CO_2 und 0·2538 *g* H_2O.

II. 0·3882 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chlorfreiem Kalk geglüht, so viel Chlorcalcium, dass zur vollständigen Ausfällung des Chlors 8·95 *cm*³ einer Silbernitratlösung vom Titre = 0·00309 nöthig waren. Daraus berechnet sich das Chlor mit 0·02714 *g*.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	
C	74·57	—
H	10·31	—
N	—	—
Cl	—	7·00

	Berechnet für	
	$3(C_{40}H_{61}NO_2HCl)HCl.H_2O$	$3(C_{40}H_{61}NO_2.HHl)HCl.1^1/_2H_2O$
C	74·82	74·47
H	9·82	9·86
N	—	—
Cl	7·36	7·32.

Das aus dem Solanin erhaltene Solanidinchlorhydrat ist somit der Analyse nach als mit dem aus Solanin erhaltenen identisch zu betrachten.

Quantitative Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure.

6·022 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach der bei der Zerlegung des Solanins besprochenen Methode verarbeitet 2·5081 *g* Zucker = 41·65% und 3·2072 *g* bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates. Rechnet man letzteres wieder auf Solanidin nach der Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ um, so stellen sich im Sinne der Gleichung

$$C_{52}H_{83}NO_{13}+H_2O = C_{40}H_{61}NO_2+2C_6H_{12}O_6$$

die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{52}H_{83}NO_{13}$
Zucker......	41·65%	38·89
Solanidin....	49·72	63·20.

Der Mangel an Übereinstimmung mit den theoretisch wahrscheinlichen Zahlen lässt an die Möglichkeit eines experimentellen Irrthums in der Bestimmung denken. Leider wurde diese Bestimmung nur einmal vorgenommen, und war ich zum Schlusse aus Mangel an Material nicht mehr in der Lage, dieselben zu wiederholen.

Fasse ich das in den zwei vorhergehenden Capiteln Gesagte zusammen, so komme ich zu folgender Schlussfolgerung:

Solanin und Solaneïn zerfallen beim Kochen mit Salzsäure in dieselben Spaltproducte. Der Zucker sowohl, wie namentlich das aus beiden erhaltene Solanidin ist vollkommen identisch, nur sind die Mengenverhältnisse der Spaltproducte verschieden.

Versuche zur Charakterisirung des Zuckers.

Der bei der Spaltung des Solanins und Solaneïns erhaltene Zucker stellte eine amorphe, gelblich gefärbte, deutlich nach Caramel riechende Masse dar, welche sich leicht in Wasser und Methylalkohol löste. In krystallinischer Form konnte dieselbe trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

I. Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht.

Das Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht zeigte sich als beträchtlich verschieden von dem der Dextrose. Eine Lösung des Zuckers von einer Dichte bei 20° C. $d_{20} = 1\cdot0352$ und einer Concentration $p = 9\cdot4024$ in 100 cm^3 gab bei einer Rohrlänge $c = 0\cdot986$ dm und einer Temperatur von 17° C. für $\alpha = +2° 44\cdot8'$, woraus sich $[\alpha]_D$ berechnet $= +28\cdot623$.

Da die beobachtete Rechtsdrehung eine bedeutend geringere als die der Dextrose ist, wurde in der Meinung, hier ein Gemenge von Dextrose und Lävulose vor sich zu haben, versucht, die Lävulose als Kalkverbindung abzuscheiden. Der ausgeführte Versuch hat jedoch die Abwesenheit von Lävulose ergeben.

II. Verhalten des Zuckers gegen Phenylhydrazin.

Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natron in wässeriger Lösung zusammengebracht, gab der Zucker ein hellgelb gefärbtes, krystallisirtes Glukosazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 199° zeigte, der dem des Dextroseglukosazons ziemlich nahe kommt. Wie aber Fischer nachgewiesen hat, geben auch andere Zuckerarten, welche der Dextrose ferne stehen, wie Lävulose und Mannose, Glukosazone, welche einen dem des Dextroseglukosazons ähnlichen Schmelzpunkt besitzen.

III. Verhalten des Zuckers gegen Salpetersäure.

Mit Salpetersäure nach der von Tollens (Annalen, 249) angegebenen Methode behandelt, gab der Zucker weder Schleimsäure, noch Zuckersäure in nachweisbarer Menge.

Fasse ich diese Resultate zusammen, so kann ich folgende Schlussfolgerung ziehen:

Der Zucker ist entweder von Dextrose verschieden oder er enthält, wenn Dextrose vorhanden ist, noch einen zweiten Zucker.

So lange nicht eine grössere Menge dieses Zuckers zu Gebote steht, wird es auch nicht möglich sein, die Identität desselben festzustellen.

Versuche zur näheren Charakterisirung des Solanidins.

I. Solanidin und Solanidinsulfat.

A. Solanidin. Solanidinchlorhydrat, sowohl das aus Solanin, wie aus Solaneïn erhaltene, in alkoholischer Lösung mit Kali versetzt, gab eine sofortige Ausscheidung von Solanidin, welches auf diese Weise aus verdünnter Lösung krystallisirt, aus concentrirter dagegen stets amorph erhalten wurde.

Das aus Äther umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2023 *g* bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6035 *g* CO_2 und 0·1952 *g* H_2O.

II. 0·2532 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solaneïn, gaben bei der Verbrennung 0·7574 *g* CO_2 und 0·243 *g* H_2O.

III. 0·4647 *g* bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben, nach Duma's Methode behandelt, bei 20° C. und 758·2 *mm* Barometerstand 10·5 cm^3 Stickstoff, woraus sich derselbe mit 0·012 *g* berechnet.

IV. 0·9825 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solaneïn, neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·9 *cm* HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·022 *g* berechnet.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
					$C_{40}H_{61}NO_2$	$C_{41}H_{65}NO_2$
C ...	81·36	81·55	—	—	81·76	81·59
H ...	10·72	10·66	—	—	10·39	10·78
N ...	—	—	2·58	2·24	2·38	2·32.

Zum Vergleiche mögen folgende Analysen dienen:

	Hilger und Martin, Schmelzpunkt des Präparates 208°			
C	79·4	79·5	78·3	—
H	11·1	10·3	10·3	—
N	—	—	—	3·7.

	Gmelin, Substanz über H_2SO_4 trocken	
C	82·04	81·96
H	10·84	10·58
N	—	—

	Gmelin, Substanz bei 100° trocken	
C	83·96	85·10
H	10·75	10·89
N	—	—

	Zwenger und Kind						
C......	81·08	80·93	81·05	80·78	—	—	—
H......	10·81	11·15	11·09	11·21	—	—	—
N......	—	—	—	—	3·78	3·83	3·75.

Das von mir dargestellte und analysirte Solanidin war theils amorph, theils krystallinisch, leicht in heissem Alkohol, schwieriger dagegen in Äther löslich. Durch Umkrystallisiren aus letzterem wurde es stets in Form von langen farblosen Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 191° zeigten. Gegen Mandelin's Reagens verhält sich das Solanidin genau so wie Solanin.

B. Solanidinsulfat. Durch Auflösen des Solanidins in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure wurde das Sulfat erhalten, welches beim Concentriren der Lösung auskrystallisirte. Das Salz dissociirt in wässeriger Lösung und kann aus dieser nicht krystallisirt erhalten werden. Es wurde daher der Lösung freie Schwefelsäure zugesetzt, worauf beim Concentriren der Flüssigkeit das Solanidinsulfat wieder in der ursprünglichen krystallisirten Form erhalten wurde. Die Menge der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure war, wie die später angeführten Analysen zeigen, ohne jeden Einfluss auf den Schwefelsäuregehalt des Salzes.

Der Analyse unterworfen, ergab das Solanidinsulfat folgende Zahlen:

I. 0·222 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. 0·0135 *g* = 6·09%; 0·2085 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5111 *g* CO_2 und 0·1785 *g* H_2O.

II. 0·2235 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0·0137 *g* = 6·13%; 0·2098 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·513 *g* CO_2 und 0·1798 *g* H_2O.

III. 1·1061 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·2 cm^3 HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·0193 *g* berechnet.

IV. 0·312 *g* unter Zusatz von wenig überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1314 *g* SO_4Ba.

V. 0·3047 *g* unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·128 *g* SO_4Ba.

VI. 0·3895 *g* unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1612 *g* SO_4Ba.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
C	66·87	66·73	—	—	—	—
H	9·49	9·48	—	—	—	—
N	—	—	1·74	—	—	—
H_2SO_4	—	—	—	17·69	17·65	17·41

	Berechnet für $3(C_{40}H_{61}NO_2.H_2SO_4)H_2SO_4$
C	66·90
H	8·88
N	1·96
H_2SO_4	18·22.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden		Berechnet für $3(C_{40}H_{61}NO_2.H_2SO_4)H_2SO_4+8H_2O$
6·08%	6·13%	6·28%.

Das Solanidinsulfat war in schönen, farblosen, schuppigen Blättchen erhalten worden, welche bei längerem Liegen am Lichte eine schwache Gelbfärbung zeigten. Es war leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Äther. Sein Schmelzpunkt wurde bei 247° bestimmt.

II. Diacetylsolanidin.

Gleiche Gewichtstheile Solanidin und Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre durch fünf Stunden auf 140°

erhitzt. Nachdem der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt worden war, erfolgte auch nach mehrstündigem Stehen keine Ausscheidung. Durch Natriumcarbonat hingegen wurde ein reichlicher Niederschlag gefällt, der sich rasch und vollständig in Äther löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 203° bestimmt.

Der Analyse unterworfen, ergab das Product folgende Zahlen:

I. 0·2449 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7083 *g* CO_2 und 0·2226 *g* H_2O.

II. 0·5823 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Behandlung mit alkoholischem Kali und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure 0·0966 *g* Essigsäure. (Durch Titration bestimmt.)

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{59}O_2(OC_2H_3)_2N$
C	78·88	78·68
H	10·08	9·68
CH_3COOH	16·42	17·88.

Die gefundenen Zahlen stimmen so ziemlich mit den für diese Formel berechneten überein, und ist demnach anzunehmen, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe als Hydroxyle demselben angehören.

Der Versuch, das von Hilger und Martin dargestellte und auf Grund ihrer Analysen als Pentacetylsolanidin bezeichnete Product zu erhalten, gelang nicht. Es wurde zu diesem Behufe Solanidin mit Essigsäureanhydrid genau nach der von den Verfassern angegebenen Methode behandelt. Der nach den Verfassern beim Öffnen des Rohres auftretende Geruch nach Senföl war lediglich der Geruch nach Essigsäureanhydrid, und das Resultat der ganzen Operation war das bereits nach meiner Methode erhaltene Diacetylsolanidin mit dem Schmelzpunkte von 203° gegen den von 150°, welchen Hilger und Martin ihrem vermeintlichen Pentacetylsolanidin beilegen.

Zum Schlusse sei noch einiger negativer Versuche Erwähnung gethan.

Bei der Behandlung des Solanins nach der von Zeisel angegebenen Metoxylbestimmungsmethode konnte das Vorhandensein von Alkyloxylgruppen im Moleküle des Solanins nicht constatirt werden.

Die Versuche, dem Solanidin Benzylchlorid zu addiren, das Solanidin in schwefelsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren und durch Reduction des Solanidins mittelst Jodwasserstoff zu einem einfacher constituirten Körper zu gelangen, ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. So lange nicht grössere Mengen von Material zu Gebote stehen, ist auch nicht daran zu denken, diese Fragen im positiven Sinne beantworten zu können.

Ehe ich schliesse, sei es mir gegönnt, dem hochverehrten Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel für ihre freundliche Unterstützung während des Verlaufes der ganzen Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. 70 kr. = 5 RMk. 40 Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. BAND. VI. und VII. HEFT.

Jahrgang 1889. — Juni und Juli.

(Mit 3 Textfiguren.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1889.

AUS DER K. K. HOF UND STAATSDRUCKEREI.

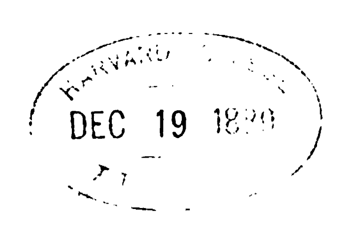
IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 6. und 7. Heftes Juni und Juli 1889 des XCVIII. Bandes,

Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIV. SITZUNG VOM 6. JUNI 1889.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung an Künstler und Gelehrte.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet eine von Herrn Hermann Franz Müller im physiologischen Institute der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Zur Frage der Blutbildung."

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Niederösterreich) mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse."
2. Von Prof. Dr. A. Grünwald in Prag mit der Aufschrift: „Copie eines Briefes an Herrn Prof. Dr. G. Krüss in München vom 26. Mai 1889 mit weiteren Mittheilungen über die Ergebnisse der vergleichenden Spectralanalyse des Kobalt's und Nickel's."

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. Theodor Gross in Berlin: „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes."

Herr Dr. M. Margules in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Abweichungen eines comprimirten Gasgemisches vom Gesetze des Partialdrucks."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

E Museo Lundii. Herausgegeben im Auftrage der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften in Kopenhagen auf Kosten des Carlsberg-Fondes, von Chr. Fr. Lütken. I. Bd. Kopenhagen 1888; 4°.

Internationale Erdmessung. Das Schweizerische Dreiecknetz. Herausgegeben von der Schweizerischen geodätischen Commission. IV. Bd. Die Anschlussnetze der Grundlinien. Zürich. 1889; 4°.

Mocsáry Alex., Monographia Chrysididarum Orbis Terrarum Universi. (Tabulae I., II.) Budapest, 1889; 4°.

Scacchi Arcangelo, Catalogo dei Minerali e delle Rocce Vesuviane per servire alla Storia del Vesuvio ed al Commercio dei suoi prodotti.

XV. SITZUNG VOM 21. JUNI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft I—III (Jänner—März 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1889) des 10. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises und Herr Prof. Dr. H. Hertz in Bonn für die Zuerkennung des A. Freiherr von Baumgartner'schen Preises.

Das British Museum (Natural History) in London dankt für die Betheilung mit akademischen Publicationen.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Eine Eigenschaft der Entwicklung einer ganzen Function nach den Näherungsnennern von gewissen regulären Kettenbrüchen."

Herr Prof. J. V. Janovsky an der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg übersendet eine Abhandlung: „Studie über Azo- und Azoxytoluole." (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Der geologische Bau der Insel Kasos," von Herrn Gejza Bukowski in Wien.
2. „Theorie der Elektricität," von Herrn Johann Gerstberger in Krakau.

Der Secretär theilt mit, dass durch die Herren Nicol. Mihanovics aus Buenos-Ayres und Lloyd-Inspector Herrn L. D. Schulze Nachrichten von Herrn k. k. Hauptmann-Auditor Zapałowicz aus Patagonien eingelaufen sind.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektricität durch Gase und Dämpfe,“ von Dr. Conrad Natterer.

2. „Über Hexamethylphloroglucin,“ von Dr. Otto Margulies.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. J. Herzig: „Studien über Quercetin und seine Derivate. (V. Abhandlung.) Rhamnin und Xanthorhamnin.“

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Abhandlung: „Zur Kenntniss des Hämatoporphyrins und des Bilirubins,“ von den Herren Prof. M. Nencki und A. Rotschy in Bern.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine von Dr. H. Koller im physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Über den elektrischen Widerstand von Isolatoren bei höherer Temperatur“.

Ferner überreicht Herr Prof. v. Lang eine Abhandlung: „Messungen des normalen Potentialgefälles der atmosphärischen Elektricität in absolutem Maasse“, von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. A. Penck an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Der Flächen-Inhalt der österreichisch-ungarischen Monarchie.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haynald, L., Denkrede auf Edmund Boissier. Gehalten in der Plenarsitzung der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 26. November 1888. Budapest, 1889; 4°.

Über Hexamethylphloroglucin

von

Dr. Otto Margulies.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor Kurzem habe ich[1] unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin einen Körper beschrieben, den ich auf Grund der von mir ausgeführten Analysen als Pentamethylphloroglucin ansprechen musste, und zwar als secundäres, da er in Kali unlöslich war, und durch Jodwasserstoff kein Jodmethyl aus demselben gebildet wurde.

Es hat sich nun aber bei der grossen Ähnlichkeit, die diese Verbindung mit dem inzwischen von den Herren Dr. Herzig und Dr. Zeisel dargestellten Hexaäthylphloroglucin zeigte, die Vermuthung aufgedrängt, man habe es auch hier mit einem sechsfach methylirten, secundären Phloroglucine zu thun, besonders da bei der geringen Differenz in der percentualen Zusammensetzung dieser beiden Körper die Resultate der Verbrennungsanalyse möglicherweise in Folge einer auch nur geringen Verunreinigung der Substanz, oder in Folge ihrer Schwerverbrennlichkeit zu falschen Schlüssen geführt haben konnten.

In der That ergab eine Anzahl neuer, sorgfältigst durchgeführter Verbrennungen Zahlen, die deutlich auf ein Hexamethylphloroglucin hinwiesen.

Diese Analysen wurden theils an einem Reste von Substanz früherer Darstellung, welcher jedoch noch zweimal aus verdünnter, heisser Essigsäure umkrystallisirt wurde, theils an neudargestelltem Producte ausgeführt.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1888, Seite 912 u. f.

I.	0·2032 *g* Substanz gaben	0·5084 *g* Kohlensäure und	0·1529 Wasser
II.	0·2428 „ „ „	0·6067 „ „ „	0·1887 „
III.	0·2445 „ „ „	0·6160 „ „ „	0·1880 „
IV.	0·2365 „ „ „	0·5975 „ „ „	0·1815 „
V.	0·3742 „ „ „	0·9386 „ „ „	0·2877 „

	In 100 Theilen:					Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6H(CH_3)_5O_3$	$C_6(CH_3)_6O_3$
C	68·26	68·17	68·71	68·90	68·33	67·34	68·57
H	8·37	8·64	8·56	8·52	8·54	8·16	8·57

Es schien indessen wünschenswerth, eine sicherere Grundlage, als sie die Elementaranalyse in diesem Falle bot, für die Formel der Verbindung zu gewinnen.

Hierzu erwies sich die Einwirkung von gesättigter, wässeriger Jodwasserstoffsäure bei 200° C. als recht geeignet.[1] Es entsteht hiebei nicht, wie man erwarten könnte, ein methylirtes Hexamethylen, sondern unter Sprengung des Sechsringes werden glatt Kohlendioxyd, ein nicht normales Heptan — höchstwahrscheinlich Diisopropylmethan — und Isobuttersäure gebildet. Nimmt man (und nach der Schätzung der Ausbeute an diesen Verbindungen darf man sich hiezu berechtigt fühlen) an, dass aus einem Molekül des methylirten Phloroglucins je ein Molekül der Spaltungsproducte entsteht, so gelangt man zum Schlusse, dass die Muttersubstanz der letzteren zwölf und nicht elf Atome Kohlenstoff im Moleküle enthalte, demnach nur Hexamethylphloroglucin sein könnne.

Je 1 *g* Substanz wurde mit 10 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren circa zehn Stunden lang auf 200—220° C. erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich auf der Jodwasserstoffsäure eine leicht bewegliche Ölschicht gebildet. Die Röhren öffneten sich unter beträchtlichem Drucke. In den entweichenden Gasen konnte reichlich Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

---

[1] Herzig und Zeisel haben Pentaäthylphloroglucin derselben Reaction unterworfen. Hier schien sie indess nicht ganz glatt zu verlaufen. Sie erhielten zwar auch eine Fettsäure — wahrscheinlich Diäthylessigsäure — aber nicht einen, sondern mehrere Kohlenwasserstoffe. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Das gebildete Öl wurde abgehoben, nach einander mit Kalilauge und Wasser gewaschen und, da es noch mit einem Jodür verunreinigt schien, mit Natrium und etwas Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, abdestillirt, und das Destillat durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit. Das Öl erwies sich nunmehr als vollkommen jodfrei. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und ging beim Destilliren zwischen 83—86° C. über.

Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2842 *g* Substanz gaben 0·8719 *g* Kohlensäure und 0·4056 Wasser.

II. 0·2312 *g* Substanz gaben 0·7098 *g* Kohlensäure und 0·3319 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II	Berechnet für C_7H_{16}
C	83·68	83·74	84
H	15·86	15·96	16

Die nach der Meyer'schen Luftverdrängungsmethode vorgenommene Dampfdichtenbestimmung lieferte folgende Werthe als Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_{16}
I.	98	100
II.	98	

Es geht daraus hervor, dass in dem Öle ein Grenzkohlenwasserstoff und zwar ein Heptan vorliegt. Die Siedepunkte der fünf bekannten, isomeren Heptane liegen sämmtlich höher, als der hier beobachtete. Von den vier übrig bleibenden, möglichen Formen dürfte wohl nur die eines Diisopropylmethans der Entstehungsweise aus Hexamethylphloroglucin entsprechen.

Die Jodwasserstoffsäure, von der das Öl abgehoben worden war, wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit in geringem Überschusse versetzt, hierauf mit Bleicarbonat neutralisirt und vom entstandenen Jodblei abfiltrirt.

Das Filtrat wurde mit schwefelsaurem Silber versetzt, bis in einer filtrirten Probe durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand.

Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange das Destillat sauer überging. Dasselbe wurde zur Darstellung eines Kalk- und eines Silbersalzes verwendet.

Die Verbrennung und Calciumbestimmung des ersteren ergab folgende für eine Buttersäure stimmende Zahlen:

0·2138g Substanz gaben:

0·3499g Kohlensäure, 0·1209g Wasser, 0·0555g Kalk.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
C...44·62	44·86
H... 6·27	6·54
Ca..18·54	18·69.

Die Verbrennung des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

0·2245g Substanz gaben:

0·2024g Kohlensäure, 0·0743g Wasser, 0·1245g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_2\ Ag$
C...24·59	24·61
H... 3·68	3·58
Ag..55·46	55·38

Dass man es nun hier mit Isobuttersäure zu thun habe, ging daraus hervor, dass das Calciumsalz in heissem Wasser bei Weitem leichter löslich war, als in kaltem und den für isobuttersaures Calcium charakteristischen Krystallwassergehalt zeigte.

0·4903g Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0·1434g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2\ Ca + 5H_2O$
H_2O...29·24	29·60

Das neben Isobuttersäure entstehende Kohlendioxyd weist deutlich darauf hin, dass intermediär Dimethylmalonsäure entstanden ist, die bei der angewendeten hohen Temperatur in bekannter Weise in Kohlendioxyd und Isobuttersäure zersetzt wurde.

Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Hexamethylphloroglucin wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$\begin{array}{l} \mathrm{H}\,(CH_3)_2C-CO-C(CH_3)_2\,\mathrm{H} + 2H_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mathrm{HO} + OC-C(CH_3)_2-CO + \mathrm{OH} \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH-CH_2-CH(CH_3)_2 + H_2O \\ \\ + HOOC-C(CH_3)_2-COOH \end{array}$$

Das Ergebnis dieser Untersuchung fasse ich folgendermassen zusammen:

Das von mir früher irrthümlich als secundäres Pentamethylphloroglucin beschriebene Product der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin ist bestimmt secundäres Hexamethylphloroglucin.

Die in Kali löslichen Methylphloroglucine, über welche bisher noch nicht ausreichendes Beobachtungsmaterial vorliegt, werden Gegenstand einer im hiesigen Institute bereits im Gange befindlichen Untersuchung sein.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(V. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chem. Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Rhamnin und Xanthorhamnin.

In meiner Abhandlung über Rhamnetin[1] habe ich bereits erwähnt, dass es mir trotz genauer Einhaltung der Vorschriften von Liebermann und Hörmann[2] nicht immer gelang aus den Kreuzbeeren reines Xanthorhamnin zu erhalten. Die von mir verwendeten Beeren liessen sich nach gütiger Mittheilung des Herrn Dr. Molisch von den bisher verarbeiteten botanisch nicht unterscheiden, und doch erhielt ich bei zwei Portionen Kreuzbeeren von verschiedenen Bezugsquellen ein Glucosid, dessen Aussehen und Verhalten mir nicht recht stimmen wollte mit der Beschreibung, welche Liebermann und Hörmann von Xanthorhamnin geliefert haben. Es schien mir fürs erste nicht krystallisirt und ausserdem war es in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich. Da ich nun anderseits die Eigenschaften des Rhamnetins und Acetylrhamnetins aus eigener Anschauung kannte, habe ich das Glucosid mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Farbstoffe in bekannter Weise acetylirt.

In beiden Fällen erwies sich das Acetylproduct als nicht identisch mit Acetylrhamnetin. Der Schmelzpunkt lag bei 169—171° (uncorr.), während das Acetylrhamnetin bei 183—185

[1] Monatshefte f. Chemie, Band IX, S. 548.

[2] Berl. Ber., 1878, S. 1618.

schmilzt. Ausserdem lieferte die Substanz bei der Verseifung nach Liebermann Zahlen, welche beträchtlich von den von mir bei der Zersetzung des Acetylrhamnetins gefundenen abweichen.

I. 3·2150*g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·9848*g* wiedergewonnenen Farbstoff.
II. 2·8704*g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·7726*g* wiedergewonnenen Farbstoff.
III. 2·2149*g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·3657*g* wiedergewonnenen Farbstoff.



In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel beim Acetylrhamnetin
Farbstoff..	61·73	61·75	61·66	65·06

Durch die Zahlen, welche bei zwei Körpern verschiedener Provenienz und Darstellung erhalten wurden, ist daher als sicher erwiesen anzunehmen, dass hier kein Acetylrhamnetin vorlag und dass demgemäss das Glucosid auch nicht Xanthorhamnin sein konnte, da ja dasselbe ganz glatt Rhamnetin und Isodulcit liefern soll.

In einer früheren Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass das Quercetin höchst wahrscheinlich das Moleculargewicht 584 besitzt und dass, dies vorausgesetzt, das Rhamnetin als Dimethylquercetin zu betrachten sei. Das Acetylquercetin enthält dementsprechend zehn Acetylgruppen, während das Acetylrhamnetin deren nur acht besitzen kann. Als weitere Folge dieser Verhältnisse ist dann die beobachtete Thatsache zu betrachten, dass Rhamnetin beim Methyliren Methylquercetin liefert, während beim Äthyliren ein vom Äthylquercetin verschiedenes Product entsteht, und zwar Dimethylhexäthylquercetin.

Die von mir bei der Verseifung des neuen Acetylproductes erhaltenen Zahlen liegen nun aber gerade in der Mitte zwischen den entsprechenden Zahlen des Acetylquercetins und des Acetylrhamnetins. Die nächstliegende Vermuthung ist daher die, dass wir es hier mit der Acetylverbindung eines Monomethylderivates des Quercetins zu thun haben. Damit würde das Ergebniss der Elementaranalyse stimmen, da auch hier die Zahlen zwischen denen des Acetylquercetins und des Acetylrhamnetins liegen.

Diese Vermuthung wird aber ausserdem durch die Methoxylbestimmung bestätigt, welche folgendes Resultat lieferte:

0·6265g bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0·1652g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylmonomethylquercetin
CH_3O	3·47	3·18

Mit diesen Daten ist aber die Constitution des Körpers noch nicht aufgeklärt, denn es ist nach dem Obgesagten klar, dass ein Gemenge oder eine moleculare Verbindung gleicher Theile von Quercetin und Rhamnetin dieselben Zahlen liefern müsste wie ein Monomethylquercetin. Die Entscheidung, ob hier in der That ein Monomethylquercetin vorliegt, war für mich schon desshalb von grossem Interesse, weil diese Verbindung mir ein Mittel an die Hand geben würde, das Moleculargewicht des Quercetins ganz sicher zu bestimmen, während meine bisherigen Deductionen in Bezug auf einen Punkt immer noch eines hypothetischen Elementes nicht entbehren konnten.

Diese Frage habe ich durch die Darstellung der Alkylderivate zu entscheiden versucht. Es ist selbstverständlich, dass man in beiden Fällen dasselbe Methylproduct erhalten muss, nämlich Methylquercetin. Dies ist in der That auch der Fall. Ich erhielt ein Product, welches alle Eigenschaften des Methylquercetins besass. Es lieferte auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein weisses Acetylderivat, welches constant bei 167—169° C. schmolz und bei der Verseifung nach Liebermann folgende Zahlen lieferte:

2·6953g bei 100° getrocknetes Acetylderivat lieferte 2·4057g Methylquercetin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel meiner früheren Zahlen
Methylquercetin	89·25	89·20

Aus diesem Versuche lässt sich nun aber, wie bereits oben erwähnt, die Constitution dieser Verbindung nicht erschliessen, da beide möglichen Fälle dasselbe Resultat ergeben müssen. Hiezu eignet sich das Äthylderivat weit besser. Monomethylquercetin muss ein einheitliches Monomethylheptäthylquercetin

liefern, während sich von der Doppelverbindung ein Gemenge von Äthylquercetin und Äthylrhamnetin erwarten lässt. Ich erhielt ein vollkommen einheitliches bei 100—102° constant schmelzendes Äthylderivat (Äthylquercetin 120—122°; Äthylrhamnetin 108°). Auch das daraus dargestellte Acetylproduct schmolz constant bei 140—142°, während die beiden anderen in Betracht kommenden Schmelzpunkte bei 151—153 respective 155—157° liegen. Das aus dem Acetylderivat durch Verseifung wiedergewonnene Äthylproduct schmolz wieder wie vordem bei 100—102°.

Dieser Versuch lässt sich am besten in dem Sinne deuten, dass der Körper in der That das Monomethylderivat des Quercetins ist. Weitere Versuche haben aber ergeben, dass hier doch eine Verbindung von Quercetin und Rhamnetin vorliegt, und dass die Constanz dieser Schmelzpunkte nur dadurch bewirkt wird, dass auch die Äthylderivate des Quercetins und Rhamnetins eine moleculare Doppelverbindung liefern.

Dies folgt aus der Thatsache, dass sich der aus dem Acetylproduct vom Schmelzpunkt 169° durch Verseifung wieder gewonnene Farbstoff durch Behandeln mit Alkohol in schwer lösliches Rhamnetin und leicht lösliches Quercetin trennen lässt.

10*g* dieses Farbstoffes wurden viermal mit heissem Alkohol ausgezogen. Die zurückbleibende, schwer lösliche gelbe Substanz wurde in bekannter Weise acetylirt.

Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Acetylproductes lag bei 183—185° und die Verseifung nach Liebermann ergab folgendes Resultat:

2·8072*g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·8321*g* wiedergewonnenen Farbstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylrhamnetin
Farbstoff	65·26	65·06

Der vom Rhamnetin abfiltrirte Alkohol enthält das Quercetin, welches auf folgendem Wege rein dargestellt und constatirt wurde. Der gesammte Alkohol wurde abdestillirt und der so gewonnene gelbe Farbstoff dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die ersten Fractionen immer entfernt wurden. So erhielt ich zuletzt eine in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, welche

ein constant bei 191—194° schmelzendes Acetylderivat lieferte. Die bei der Verseifung erhaltenen Zahlen sind folgende:

5·1220 g bei 100° getrocknetes Acetylderivat gaben 3·0097 g wiedergewonnene Substanz.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylquercetin
Farbstoff	58·76	58·62

Zum Überfluss habe ich noch dieses Product durch Darstellung des 233—235° schmelzenden Bromderivates mit Quercetin identificirt.

Durch diesen Versuch ist die Natur dieser Substanz als moleculare Verbindung von Quercetin und Rhamnetin vollkommen aufgeklärt. Selbstverständlich habe ich auch versucht, dieselbe aus den Bestandtheilen wieder herzustellen. Dies gelang auch, aber es ist zu bemerken, dass die künstlich hergestellte Verbindung mir zersetzlicher zu sein schien als die natürliche. So erhielt ich beim Acetyliren gleicher Gewichtstheile von Rhamnetin und Quercetin ein Acetylderivat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 169—172° schmolz, während die entsprechende Verbindung aus den Beeren den Schmelzpunkt 169—171° besass. Weitere zwei Umkrystallisirungen erhöhten den Schmelzpunkt um 3°, eine Erscheinung, die ich bei der natürlichen Doppelverbindung nicht beobachten konnte. Dasselbe gilt vom Acetyläthylderivat. Gleiche Mengen von Acetyläthylrhamnetin und Acetyläthylquercetin aus absolutem Alkohol umkrystallisirt gaben ein Product, welches ganz homogen aussieht und bei 142—143° schmilzt. Stimmt nun dieser Schmelzpunkt einerseits gut mit dem oben erwähnten (141—142°) überein, so wird derselbe anderseits wieder durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhöht. Dreimal umkrystallisirt, besass die Verbindung den Schmelzpunkt 145—146°.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich auch Kreuzbeeren verarbeitet, welche direct und ziemlich leicht krystallisirtes Xanthorhamnin lieferten. Dieses Glucosid gab mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, einen Farbstoff, welcher ohne weitere Behandlung direct Acetylrhamnetin vom Schmelzpunkt 180—182° lieferte.

Auch die bei der Verseifung nach Liebermann erhaltenen Zahlen stimmten ganz gut mit denen des Acetylrhamnetins überein. Ich erhielt bei zwei Sorten Beeren $65\cdot32\%$ und $64\cdot97\%$, während das Acetylrhamnetin im Mittel $65\cdot06\%$ liefert.

Die Kreuzbeeren enthalten daher entweder das Glucosid des Rhamnetins oder eine lose moleculare Verbindung eines Glucosids des Quercetins und Rhamnetins. Es ist daher ganz begreiflich, dass ich aus allen Beeren durch Behandeln mit Alkohol reines Rhamnetin darstellen konnte. Ausserdem erscheint uns jetzt so manche differirende Angabe anderer Forscher in einem ganz neuen Licht. So behauptet beispielsweise Schützenberger,[1] dass die Kreuzbeeren zwei Glucoside (α und β-Rhamnin) enthalten und dass diese beiden Glucoside zwei Farbstoffe (α und β-Rhamnetin) liefern. Diese beiden Glucoside unterscheiden sich hauptsächlich durch die Farbstoffe, welche man aus ihnen erhalten kann. α-Rhamnetin ist nach Schützenberger in Alkohol sehr schwer löslich, während sich β-Rhamnetin darin sehr leicht löst. Die Beobachtung erklärt sich am ungezwungensten, wenn man das α-Rhamnetin mit Rhamnetin, das β-Rhamnetin hingegen mit Quercetin identisch annimmt.

Was nun die Nomenclatur dieser Verbindungen betrifft, so herrscht in dieser Beziehung ein wahres Chaos, indem jeder Forscher neue Namen in die Literatur eingeführt hat. Da nun jetzt die Verhältnisse hier wenigstens insoweit geklärt sind, als ich das Rhamnetin auf das Quercetin zurückführen konnte, möchte ich mir zur endgiltigen Feststellung der Namen folgenden Vorschlag erlauben. Dem eigentlichen Glucosid des Rhamnetins will ich den Namen beilegen, welchen zuletzt Liebermann und Hörmann für dasselbe gebraucht haben, Xanthorhamnin. Die Doppelverbindung aber möchte ich Rhamnin benennen. Bei der Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure würde demnach Xanthorhamnin nur Rhamnetin liefern, während man aus Rhamin ein Product erhält, welches sich durch Behandeln mit Alkohol in Rhamnetin und Quercetin trennen lässt.

Zum Schluss möchte ich noch eines Umstandes gedenken, durch den man sich die Darstellung des Rhamnins, sowie des Xanthorhamnins bedeutend erleichtern kann. Bis jetzt wurden

[1] Chem. Centralbl. 1868, S. 806.

immer die zerstossenen Beeren mit Alkohol extrahirt und man war daher gezwungen, zur Extraction grössere Quantitäten in Arbeit zu nehmen. Dies kann man wenigstens, was die Extraction betrifft, umgehen. Wenn man nämlich die Beeren anstatt sie zu zerstossen, vorsichtig in einer Reibschale zerquetscht und sie dann auf ein ziemlich engmaschiges Sieb wirft, so fällt fast die gesammte Menge des Glucosids durch, während im Sieb die Samenhüllen in der Regel noch ganz unversehrt zurückbleiben. Auf diese Weise hat man anstatt eines Kilo immer nur gegen 100*g* dieses feinen Pulvers zu extrahiren und ich habe mich sowohl beim Rhamnin als auch beim Xanthorhamnin überzeugt, dass durch diese Abkürzung des Verfahrens die Ausbeute an Glucosiden nicht schlechter wird. Es ist dies begreiflich, da der Sitz der Glucoside im eingetrockneten Fruchtfleisch der Beeren sich befindet.

Zur Kenntniss des Hämatoporphyrins und des Bilirubins

von

M. Nencki und **A. Rotschy** in Bern.

Die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung ist eine wesentliche Bereicherung der chemischen Untersuchungsmethoden und ist geeignet, vermöge ihrer Einfachheit und Eleganz die bisher üblichen Dampfdichtebestimmungen zu ersetzen. Namentlich in der biologischen Chemie konnte man erwarten, dass sie von besonderem Nutzen sein wird, da die meisten Stoffe des Thier- und Pflanzenkörpers bei ihrer Zersetzbarkeit und hohem Moleculargewicht für die Dampfdichtebestimmung sich nicht eignen. Vor kurzem hat der Eine von uns, gemeinschaftlich mit N. Sieber[1] gezeigt, dass das Hämatoporphyrin nach der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zusammengesetzt, und somit dem Bilirubin, falls die ältere Formel von Städeler der wahren Zusammensetzung entspricht, isomer ist. Maly, der sich viel mit Untersuchungen der Gallenfarbstoffe beschäftigte, hat auf Grund seiner Analysen des Tribrombilirubins, des Biliverdins, und des Urobilins die Städeler'sche Formel des Bilirubins verdoppelt, und es ist kein Zweifel, dass aus der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ die Bildung der genannten Producte sich einfacher erklären lässt. Wir hofften die Frage der Isomerie des Hämatoporphyrins und des Bilirubins mittelst der Raoult'schen Methode entscheiden zu können. Zu dem Zwecke haben wir Hämatoporphyrin nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt, mit der kleinen Abänderung, dass nach dem Eintragen der Häminkrystalle in den mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig die Flüssigkeit

[1] Diese Berichte, Bd. 97, Jahrg. 1888.

nicht sofort, sondern erst nach 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Hämin löst sich dann vollständig auf und es findet keine Verharzung statt. Aus dem zweimal umkrystallisirten salzsauren Salze wurde durch Fällung mit essigsaurem Natron das freie Hämatoporphyrin dargestellt und im Vacuum getrocknet.

Das Bilirubin hatte Herr Professor **Maly**, der sich lebhaft für unsere Versuche interessirte, die Güte uns zu übersenden. Wir erhielten von ihm $3g$ amorphes, nach der Vorschrift von **Städeler** dargestelltes Bilirubin und $1g$ in völlig homogenen, rhombischen Prismen krystallisirtes Product, das vor dem Gebrauch bei 110° getrocknet wurde.

Die erhaltenen Zahlen und die daraus nach der Formel $M = \frac{T.\,P.\,100}{E.\,D.}$ berechneten Moleculargewichte veranschaulicht folgende Zusammenstellung:

Substanz in	Grammen $= P$	Lösungsmittel in	Grammen $= C$	Die Constante $= T$	Depression $= D$	Moleculargewicht $= M$	
						gefunden	berechnet
Hämatoporphyrin	0·4360	Eisessig	102·5	39	0·05°	331	f. $C_{16}H_{18}N_2O_3$ 286
"	0·0697	Phenol	16·7	76	0·14°	226	
"	0·0633	"	12·3	76	0·12°	325	
"	0·0700	"	14·2	76	0·13°	288	f. $C_{32}H_{36}N_4O_6$ 572
Bilirubin	0·0365	Ethylenbromid	98·7	118	0·03°	145·5	
"	0·0910	"	101·7	118	0·07°	150	
"	0·0210	Phenol	15·7	76	0·08°	127	
"	0·0552	"	15·7	76	0·07°	235	
"	0·0041	"	16·9	76	0·03°	61·4	
"	0·0583	"	16·9	76	0·09°	230	
"	0·0587	"	16·5	76	0·095	286	
"	0·0168	"	15·6	76	0·06	136·4	

Die Hauptschwierigkeit, der wir bei diesen Bestimmungen begegneten, lag in der geringen Löslichkeit der beiden Farbstoffe in den Lösungsmitteln, die hier in Betracht kommen konnten. Die Erniedrigung der Erstarrungspunkte betrug hier nicht Zehntel, sondern Hundertel eines Grades. Es erklärt sich desshalb, dass trotz der grössten Sorgfalt in der Ausführung, die z. B. für das Hämatoporphyrin gefundenen, Werthe zwischen 226 und 325 schwanken. Änderungen von $\pm$ 0·01° T. geben für das Moleculargewicht eine Differenz von $\mp$30. Temperaturdifferenzen zwischen dem Krystallisationsgefäss und der umgebenden Luft müssen auf das möglichste Minimum reducirt werden. Vergleichbar sind immerhin nur solche Erstarrungspunkte, die absolut unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Die angewendeten Lösungsmittel waren nicht von gleichem Werthe. Bei Eisessig und Phenol muss der Apparat wegen der hygroskopischen Eigenschaften der beiden Körper möglichst luftdicht schliessen. Da es in unserem Fall nothwendig war, den Erstarrungspunkt genau auf ein Hundertel zu bestimmen, so war es öfters 20 mal und mehr nöthig die Bestimmung auszuführen, um fünf bis sechs identische Zahlen zu erhalten. Lösungsmittel dagegen, wie Ethylenbromid oder Benzol krystallisiren stets bis auf 0·01° T. genau gleich. Trotzdem ist Phenol für die Raoult'sche Methode von besonderem Werthe, vor Allem wegen seines grossen Auflösungsvermögens, sodann wegen seines Schmelzpunktes und der Leichtigkeit, es in chemisch reinem Zustande billig zu erhalten. Mit dem kleinen Apparate von Beckmann und Eykmann[1] erhält man schon mit etwa 15 *g* Phenol und entsprechend kleiner Menge Substanz ganz gut stimmende Zahlen.

In Ethylenbromid, Benzol und Nitrobenzol ist das Hämatoporphyrin nur spurenweise löslich. Viel leichter in Eisessig, doch begegneten wir hier dem Übelstande, dass das Hämatoporphyrin durch dieses Lösungsmittel chemisch verändert wird. Wir bemerkten nämlich, dass die eisessigsaure Lösung des Farbstoffes, die uns zur Bestimmung des Moleculargewichtes diente, nach einigen Tagen sich trübte und einen geringen Bodensatz absetzte. Genauere Untersuchung ergab, dass dieser Bodensatz

[1] Zeitsch. f. physik. Chemie, Bd. II, H. 12, 1888, S. 964.



aus braunrothen, rhombischen, sehr kleinen Krystallen bestand, welche unter dem Mikroskope, ähnlich dem zuerst von Virchow in Blutextravasaten gefundenen Hämatoidin waren. Die Krystalle hatten aber alle Eigenschaften des bis jetzt nur in amorphem Zustande bekannten Anhydrid des Hämatoporphyrins, das durch Auflösen von Hämin oder Hämatin in concentrirter Schwefelsäure entsteht und nach den früheren Analysen nach der Formel $C_{32}H_{34}N_4O_5$ zusammengesetzt ist. Sie waren nur spurenweise in Alkohol und verdünnter Salzsäure löslich, leicht löslich dagegen in Alkalien. Die Lösungen spektroscopisch untersucht, zeigten die Absorptionsbänder des Hämatoporphyrins. In Eisessig gelöstes und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrtes Hämatoporphyrin verwandelt sich allmälig in diese Krystalle, die wir so in grösserer Menge darzustellen, und zu analysiren beabsichtigen. Wahrscheinlich ist das in Eisessig etwas zu hoch gefundene Moleculargewicht — 331 statt 286 — durch die Bildung des Anhydrids bedingt. Die in Phenol erhaltenen Zahlen liegen innerhalb ziemlich weiter Grenzen, immerhin geht doch aus denselben sicher hervor, dass die einfache Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ und nicht die verdoppelte $C_{32}H_{36}N_4O_6$ dem Hämatoporphyrin zukommt.

Das Bilirubin ist in Benzol und Nitrobenzol nur wenig löslich. Eisessig war nicht anwendbar, da Bilirubin darin gelöst, sich an der Luft rasch oxydirt und grün färbt. Eine gesättigte Lösung des Farbstoffes in Ethylenbromid, die nicht einmal 0·1% davon enthielt, nämlich 0·091*g* in 101·7*g* des Lösungsmittels ergab uns die Zahl $M = 150$, also annähernd nur das halbe Moleculargewicht der einfachsten Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3 . M = 286$. Ebenfalls das halbe Moleculargewicht erhielten wir in einer noch verdünnteren Ethylenbromid- und etwa in 0·1% Phenollösungen. Ist die Phenollösung noch verdünnter, so werden noch niedrigere Zahlen erhalten. Eine gesättigte Lösung des Bilirubins in Phenol enthält etwa 0·4% des Farbstoffes und erst bei einem Gehalte von 0·3%—0·4%, entsprechend einem Molekül Bilirubin in tausend Molekülen Phenol gelöst, ergaben uns die Bestimmungen der Formel $C_{16}C_{18}N_2O_3$ entsprechende Werthe. Jedenfalls sprechen die mit dem Bilirubin erhaltenen Resultate zu Gunsten der einfachen Formel von Städeler $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Wie man sieht, sind die nicht ganz scharfen Zahlen unserer Versuche durch die

Schwerlöslichkeit und leichte Zersetzbarkeit der beiden Farbstoffe bedingt; sie genügen aber, um zu entscheiden, ob die aus den Analysen abgeleitete einfachste Formel die richtige ist. Es ist zu erwarten, dass andere Substanzen des Thierkörpers, wie z. B. Cholesterin, Cholalsäure, Glykogen u. s. w., die beständiger und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, präcisere Resultate liefern werden.

Bekanntlich fand Maly, dass Bilirubin mit Natriumamalgam in Urobilin übergeführt wird. Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird aus Hämatoporphyrin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure erhalten. Wie jedoch die späteren Untersuchungen ergaben, ist das Urobilin aus Hämatoporphyrin mit dem Urobilin aus Bilirubin nicht identisch.[1] Abgesehen von verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, ist namentlich das Erstere viel weniger beständig. Die gleiche Umwandlung wie durch nascirenden Wasserstoff erleidet das Hämatoporphyrin theilweise im Organismus. Wir haben die früheren Versuche hierüber wiederholt und einem Kaninchen 2*g* der in Wasser löslichen Natronverbindung des Hämatoporphyrins subcutan injicirt. Der in den nächsten 24 Stunden mit Katheter entnommene alkalische Harn fluorescirte stark grün. Beim Stehen setzte sich daraus ein Sediment ab, das ausser den Kalksalzen noch kleine prismatische braunrothe Krystalle enthielt, die allem Anscheine nach Hämatoporphyrinnatron waren. Durch Ausziehen des angesäuerten Harnes mit Amylalkohol konnten wir daraus neben unverändertem Hämatoporphyrin auch das daraus entstandene Urobilin isoliren. Der Harn enthielt kein Eiweiss, wie überhaupt das Thier keine Intoxicationserscheinungen zeigte, und gesund blieb.

Beim Übergang von Urobilin in Harn in pathologischen Fällen haben wir demnach zu unterscheiden, ob dasselbe vom Gallen- oder Blutfarbstoff abstammt und dürfte das Urobilin des Harns nicht immer dasselbe sein. Die Annahme ist gerechtfertigt, dass in allen den Fällen, wo Blut im lebendigen Körper aus den Gefässen in das umgebende Gewebe austritt, also bei allen Hämorrhagien, das in den Harn übergehende Urobilin hämatogenen Ursprungs ist; während das im Harn bei Leber-

[1] Vgl. Nencki u. Sieber, Archiv f. exp. Path. u. Pharmak., Bd. 24, S. 443.



affectionen auftretende Urobilin aus dem Gallenfarbstoff entstehen dürfte. Um Urobilin im Harne oder pathologischen Flüssigkeiten nachzuweisen verfahren wir folgenderweise: 10 bis 20 *cm*³ Harn werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 5 bis 10 *cm*³ Amylalkohol gelinde geschüttelt. Starkes Schütteln ist nicht rathsam da sich sonst Schaum bildet von welchen die obere, amylalkoholische Schicht sich nur schwer trennt. Die klare amylalkoholische Schicht, die den Farbstoff enthält, wird abgegossen und spectroskopisch untersucht. Zur völligen Sicherheit wird die Lösung mit einigen Tropfen Chlorzinklösung versetzt (1 *g* $ZnCl_2$ in 100 *g* stark ammoniakhaltigen, absoluten Alkohol — die etwa eintretende Trübung wird durch Zusatz von Alkohol und Filtration entfernt —), worauf bei geringsten Spuren von Urobilin die schöne grüne Fluorescenz auftritt.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XVI. SITZUNG VOM 4. JULI 1889.

Der Secretär legt den eben erschienenen 53. Band der Denkschriften, ferner das Heft V (Mai 1889) der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet zwei Arbeiten, u. zw.:

1. Eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten Edmund Ehrlich, betitelt: „Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure."
2. Eine von M. Gläser und Th. Morawski in Bielitz ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethier-Organismus", von Prof. Dr. J. Horbaczewski in Prag.
2. „Über die Hypothese, welche der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus zu Grunde liegt", von Prof. Vincenz v. Giaxa in Lussinpiccolo.
3. „Über eine Verallgemeinerung des Fermat'schen Satzes," von Dr. Max Mandl in Wien.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor a. d. k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Zur Systematik der Gallmilben."

Der Secretär legt einen für die Denkschriften bestimmten Aufsatz von E. Naumann und M. Neumayr: „Zur Geologie und Paläontologie Japans," vor.

Das w. M., Herr Professor Wiesner, überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Molisch im pflanzen-physiologischen Institute der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit über den Durchgang der Gase durch die Pflanzen.

Das w. M. Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Fritz Fuchs: „Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volum".

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere."

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule in Wien überreicht eine am Institute der Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie der genannten Hochschule, von seinem Assistenten Herrn August Rosiwal ausgeführte Arbeit, welche den Titel trägt: „Zur Kenntniss der krystallinischen Gesteine des centralen Balkan".

Herr Josef Popper überreicht eine Abhandlung: „Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen".

Herr Dr. S. Zeisel überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. Von I. Herzig und S. Zeisel. (IV. Mittheilung.) Desmotrope Bromtetrāthylphloroglucine."

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Dithiocarbonsäure des Resorcins und Pyrogallols."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cialdi Alessandro, Sul moto ondoso del mare e su le correnti di esso, specialmente su quelle littorali. Roma, 1886; 8°. (Eingesendet von Herrn Marquis Anatole de Caligny)

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volume,

von

Dr. **Fritz Fuchs.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

Die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure nach den jetzt gebräuchlichen Methoden leidet an dem Fehler, dass ein Theil der entwickelten Kohlensäure von der (Salz-) Säure absorbirt wird. Die Bestimmung dieses Fehlers stösst insoferne auf grosse Schwierigkeiten, als die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit nebst andern Factoren wesentlich von der Beschaffenheit der Gasschichte abhängt, welche sich über der Flüssigkeit befindet. Letztere ist nun bei allen jetzt gebräuchlichen Methoden ein Gemisch von Kohlensäure und Luft, das seine Zusammensetzung fortwährend ändert, so dass sich der Einfluss dieser Fehlerquelle theoretisch gar nicht berechnen und auch experimentell nur innerhalb weiter Grenzen (und unvollkommen) bestimmen lässt.

Ich habe, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, das Princip der übersättigten Lösungen in Anwendung gebracht.

Die saure Lösung, welche zur Entwicklung dient, ist mit Kohlensäure gesättigt, die Gasschicht über der Flüssigkeit ist ebenfalls reine Kohlensäure, so dass die Absorption überschüssiger Kohlensäure durch die Flüssigkeit von vornherein als ausgeschlossen erscheint.

Der Apparat, den ich zur Bestimmung verwende, ist mit kleinen Abänderungen derselbe, den ich zur Bestimmung der Basicität von Säuren benütze; nur das Gasentwicklungsrohr *B* ist entsprechend der grösseren Menge des entwickelten Gases grösser dimensionirt und entsprechend geformt.

Ich kann desshalb auf die Tafel, welche der Abhandlung Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 1132 beigegeben ist, verweisen.

Gang der Analyse.

Man füllt das Fläschchen *A* mit verdünnter Salzsäure (1 : 1 bis 1 : 3) und leitet einige Zeit Kohlensäure ein. Man kann statt Kohlensäure einzuleiten, etwas doppelt kohlensaures Natron in die Lösung werfen und so die Kohlensäure im Apparate selbst entwickeln. Man verschliesst sodann mit einem Kork und lässt das Fläschchen einige Zeit (eine Viertelstunde) an dem Orte stehen, wo man die Bestimmung vornehmen will.

Es wird sodann durch das Gasentwicklungsrohr *B* circa fünf Minuten lang ein Strom trockener Luft durchgeleitet.

Die fein zerriebene Substanz (circa 0·2*g* bis 0·3*g*) wird in dem Fläschchen gewogen und in den Kautschukstöpsel von unten eingeführt (so dass Glasstab und Fläschchen einander berühren).

Man verschliesst (lässt einige Minuten stehen, bis sich die durch das Anfassen erwärmten Stellen abgekühlt haben), senkt den Apparat, bis das Capillarrohr unter den Wasserspiegel kömmt, stülpt die gefüllte Messröhre darüber und beginnt mit dem Versuche; durch Hinabdrücken des Glasstabes wird das Fläschchen mit Substanz zum Hinabfallen gebracht.

Man bringt auf gleiches Niveau und liest die gefundenen Kubikcentimeter ab.

Berechnung:

$$G = \frac{V(b - w)}{760\,(1 + 0{\cdot}00366\,t)}\, 0{\cdot}001{\cdot}966,$$

G = Gewicht der gefundenen Kohlensäure,

V = abgelesenes Volum,

b = Barometerstand,

w = die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes.

0·001·966 *g* Gewicht eines Kubikcentimeters Kohlensäure bei 0° C. und 760*mm* Druck.

Belege:

I. 0·1913 *g* Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 743 \cdot 9$ *mm* und einer Temperatur $t = 22 \cdot 5°$ C. an Kohlensäure $V = 49$ *cm*³; gefunden 44·2 % Kohlensäure (berechnet 44 %).

II. 0·2217 *g* Calciumcarbonat entwickelten bei einem Drucke $b = 750 \cdot 6$ *mm* und einer Temperatur $t = 18°$ C. an Kohlensäure $V = 55$ *cm*³ gefunden 44·2 % Kohlensäure.

III. 0·2058 *g* Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 750 \cdot 6$ *mm* und einer Temperatur $t = 18 \cdot 5°$ C. an Kohlensäure $V = 51$ *cm*³ gefunden $44 \cdot 0_7$ % Kohlensäure.

IV. 0·1930 *g* Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 753 \cdot 9$ und einer Temperatur $t = 17°$ C. an Kohlensäure $V = 47 \cdot 3$ *cm*³ gefunden 44·1 % Kohlensäure.

V. 0·1832 *g* Bariumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 745 \cdot 9$*mm* und einer Temperatur $t = 22°$ C. an Kohlensäure $V = 25 \cdot 5$ *cm*³ gefunden $24 \cdot 1_7$ % Kohlensäure (berechnet 24·3 %).

Will man einen zweiten, dritten und weitere Versuche machen, so hat man nur nöthig vor jedem folgenden Versuche das Gasentwicklungsrohr *B* mit frischer Luft zu füllen.

In der Berechnung kommt nur die Tension des Wasserdampfes vor, die aus einer Tabelle zu entnehmen ist. Ich habe, um jedwede Tabelle zu vermeiden, statt eines trockenen Luftstromes einen mit Wasserdampf schon gesättigten, durch das Rohr *B* geleitet und lege zu diesem Zwecke eine Waschflasche mit Wasser (oder ganz verdünnter Kalilauge) vor. Das Wasser, das zu diesem Versuche verwendet wird, soll womöglich Zimmertemperatur haben.

In der Berechnung entfällt dann die Tension des Wasserdampfes.

Man kann die Ablesungen am Barometer und Thermometer vermeiden, wenn man eine Vorbestimmung mit Substanz von bekanntem Kohlensäuregehalt macht und die gefundenen Kubikcentimeter bei den folgenden Versuchen vergleichsweise in Rechnung zieht.

Der Apparat wird von J. Rohrbeck's Nachfolgern in Wien verfertigt.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(Mit 2 Textfiguren)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(IV. Mittheilung.)

Desmotrope Bromtetrāthylphloroglucine.

In unserer zweiten unter obigem Haupttitel veröffentlichten Mittheilung[1] haben wir gezeigt, dass Tetrāthylphloroglucin in alkoholischer Lösung sich momentan und in der Kälte mit äquimolecularen Mengen Brom umsetzt, von welchem nach dem Zusatze von Wasser sich die Hälfte als Bromwasserstoffsäure vorfindet. Die Reaction scheint daher nach der Gleichung $C_6H_2(C_2H_5)_4O_3 + Br_2 = C_6HBr(C_2H_5)_4O_3 + HBr$ zu verlaufen. Die Zusammensetzung des zu erwartenden Monobromtetrāthylphloroglucins wurde zwar damals noch nicht ermittelt, jedoch festgestellt, dass die Menge des gebildeten Bromproductes genau jener Quantität entsprach, welche sich für einfach gebromtes Tetrāthylphloroglucin berechnet. Dadurch war die Bildung dieser Verbindung fast bewiesen. Es stellte sich indess schon zu jener Zeit heraus, dass dieses Reactionsproduct nicht einheitlich war, sondern sich durch fractionirte Krystallisation in zwei Componenten von erheblich verschiedenem Schmelzpunkte und auch sonst abweichenden Eigenschaften zerlegen liess.

Wenn, wie es den Anschein hatte, hier wirklich zwei isomere Bromtetrāthylphloroglucine vorlagen, dann knüpfte sich

[1] Monatsh. f. Chemie, IX. 882.

an die weitere Untersuchung derselben ein erhöhtes theoretisches Interesse. Wir haben uns daher mit diesen Körpern eingehender beschäftigen zu müssen geglaubt und theilen in vorliegender Abhandlung die hierbei gemachten Beobachtungen mit nebst einigen theoretischen Betrachtungen, zu welchen sie Anlass bieten.

α- und β-Bromtetrāthylphloroglucin.

Bezüglich der Darstellung des Gemisches der beiden Bromverbindungen haben wir dem bereits in der citirten Abhandlung Gesagten nur mehr wenig hinzuzufügen.

Es ist nothwendig die Einwirkung des Broms sich in absolut alkoholischer Lösung vollziehen zu lassen, weil sonst auch Dibromtetrāthylphloroglucin entsteht, und zwar in um so grösserer Menge, je wässeriger der Alkohol ist. Wird diese Bedingung eingehalten, dann weicht die Menge des bis zur beginnenden Gelbfärbung verbrauchten Broms von der zur Bildung des Monobromproductes erforderlichen kaum ab, und besitzt auch das nach vollendeter Einwirkung durch Wasserzusatz gefällte rohe Product ohneweiteres die Zusammensetzung des Monobromides, wie nachfolgende Zahlen zeigen.

0·53790 vacuumtrockener Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0·3224*g* AgBr

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
Br........	25·52	25·23

Das Product, dem die analysirte Probe entnommen war, schmolz zwischen 85° und 120° C. Mit Rücksicht auf einen später hervortretenden Umstand ist es nicht überflüssig zu bemerken, dass diese Substanz, welche durch diese Art des Schmelzens sich als Gemenge documentirte, im Ganzen nur kurze Zeit in Alkohol gelöst war, bevor sie durch Wasser gefällt, gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Zum Umkrystallisiren und zur Trennung dieses Rohproductes in seine Gemengtheile haben wir bei wiederholten Dar-

stellungen die Anwendung warmen Petroläthers (Sp. 60—90° C) zweckmässiger gefunden als die des früher von uns benützten Chloroforms.[1] Aus der warmen, nöthigenfalls durch Destillation eingeengten Petrolätherlösung schieden sich während des Erkaltens vorerst grosse derbe Krystalle aus — α-Bromtetrathylphloroglucin —, später Gemenge von diesen mit kleinen nadelförmigen Gebilden und schliesslich blos Krystallnädelchen — β-Bromtetrathylphloroglucin.

Die verschiedenartigen Krystalle der Mischfractionen wurden mechanisch gesondert und vereinigt mit den entsprechenden reineren Anschüssen noch so oft aus demselben Lösungsmittel[2] umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Für alle mit der α-Verbindung ausgeführten Versuche wurden nur ausgesuchte Krystalle verwendet. Bei dem Isomeren, wo dies nicht thunlich war, bildete der constante Schmelzpunkt das Kriterium der Reinheit.

Das α-Bromtetrathylphloroglucin schmolz schliesslich bei 85—88° C, die β-Verbindung bei 115—118°.

Die Gleichheit der Zusammensetzung folgt aus nachfolgenden Analysen.

α-Bromtetrathylphloroglucin.

I. a.[3] 0·2778*g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5389*g* CO_2 und 0·1702*g* H_2O.

II. a. 0·4823*g* vacuumtrockener Substanz lieferten vermittelst des Kalkverfahrens 0·2827*g* AgBr.

III. b. 0·3045*g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5917*g* CO_2 und 0·1882*g* H_2O.

---

[1] Dabei war, wie aus dem später Gesagten hervorgehen wird, die Umwandlung eines grossen Theiles des höher schmelzenden Bromids in das niedrigerschmelzende nicht zu umgehen.

[2] D. h. aus Petroläther. Indess wurden zum Umkrystallisiren der derben Krystalle die flüchtigsten, zum Reinigen der in Nädelchen krystallisirenden Substanz die höhersiedenden Antheile unseres Petroläthers verwendet, wie sie beim Einengen der Lösungen am Destillirapparate successive erhalten wurden.

[3] Die Buchstaben a und b bezeichnen Producte verschiedener Darstellung.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
	Ia.	IIa.	IIIb.	
C	52·90	—	52·99	52·99
H	6·80	—	6·86	6·62
Br	—	24·97	—	25·23

β Bromtetrāthylphloroglucin

0·3251 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6309 *g* CO_2 und 0·1943 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
C	52·92	52·99
H	6·63	6·62

Die beiden Isomeren sind farblose Körper, wie wir gesehen haben, deutlich unterschieden durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und ihre Löslichkeit in Chloroform und Benzin. Die α-Verbindung ist die schwerer lösliche. Im Übrigen werden beide leicht gelöst von Alkohol und Äther; beide werden von Lösungen ätzender Alkalien schon in der Kälte aufgenommen, aber, wie wir weiter unten zeigen werden, bloss die β-Verbindung ohne weitergehende Veränderung, d. h. in Form der zugehörigen Metallverbindungen.

Herr Dr. J. Hockauf am mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf an der hiesigen Universität hatte die Güte die krystallographische Untersuchung des α-Bromtetrāthylphloroglucins sowie einiger anderer in dieser Abhandlung beschriebener Verbindungen durchzuführen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Ihm an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Er theilt uns über die Krystalle des α-Bromtetrāthylphloroglucins Folgendes mit:

„Krystalle 1—2 *mm* lang, halbdurchsichtig, glasglänzend bis matt; sie ähneln in der äusseren Form einem Octaëder oder pyramidalen Trapezoeder. Die Messungen ergaben wohl eine

grosse Annäherung an das quadratische System, doch kann der Krystall den gefundenen Winkelwerthen gemäss für trimetrisch, eventuell sogar für monosymmetrisch angesehen werden. Zur goniometrischen Bestimmung wurden mehrere gut entwickelte Krystalle genommen, an denen die Formen m (110), d (101) und c (001) entwickelt sind und nebenan die Flächen p(111), β_1(29 $\overline{29}$, 1), β_2(95, $\overline{95}$, 10), ω (100, $\overline{100}$, 106) auf treten.

Fig. 1.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate der gerechneten und gemessenen Winkelwerte zusammengestellt, wobei nur zu erwähnen, dass die gemessenen Winkel Mittelwerte aus den Messungen mehrerer Krystalle sind.

		Rechnung:	Messung:
c_1m_1	$00\bar{1} : 1\bar{1}0$	90°	90° 3′
mm_1	$110 : 1\bar{1}0$	90° 10′	90° 10′
m_1m_2	$1\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$	89° 50′	89° 52′
dd_1	$101 : 10\bar{1}$	72° 14′	72° 14′
d_1d_2	$10\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	107° 46′	107° 51′
c_1d_1	$00\bar{1} : 10\bar{1}$	53° 53′	54° 11′
md	$110 : 101$	55° 13′	54° 54′
md_1	$110 : 10\bar{1}$	55° 13′	55° 21′
m_1d_3	$1\bar{1}0 : \bar{1}01$	124° 47′	125° 1′
mp	$110 : 111$	27° 15′	26° 10′ circa
dp	$101 : 111$	39° 1′	39° circa
$c_1\beta_1$	$00\bar{1}$: 29, $\overline{29}$, 1	91°	

		Rechnung:	Messung:
$c_1\beta_2$	$00\bar{1}:96,\overline{96},10$	93° 6′	93° 56′ circa
$\beta_1\beta_2$	$29,\overline{29},1:95,\overline{95},10$	2° 6′	2° 6′
$m_1\omega$	$1\bar{1}0:100,\overline{100},106$	28° 41′	28° 41′
$m\omega$	$110:100,\overline{100},106$	90° 9′	90° 9′
$d\omega$	$101:100,\overline{100},106$	38° 26′	38° 30′
$d_1\omega$	$10\bar{1}:100,\overline{100},106$	77° 26′	77° 16′
$d\beta_1$	$101:29,\overline{29},1$	54° 30′	
$d_1\beta_1$	$10\bar{1}:29,\overline{29},1$	55° 57′	56° 6′
$d\beta_2$	$101:95,\overline{95},10$	53° 2′	53° 11′
$d_1\beta_2$	$10\bar{1}:95,\overline{95},10$	57° 28′	57° 3′

Bei der Annahme $110:1\bar{1}0 = 90° 10'$, $101:10\bar{1} = 72° 14'$ resultirt das Axenverhältniss $a:b:c = 1\cdot0029:1:1\cdot3749$.

Beim Vergleich der Winkeltabelle zeigt sich, dass wir mehrere Flächen mit hohen Indices haben, welche in der Nähe von m_1 $(1\bar{1}0)$ gelegen, anfangs die Deutung des Krystalles erschwerten. So wurde bei einem Krystalle gefunden:

$$m\ d = 58° 31'$$
$$m_1\ d = 54° 44'$$
$$m_1\ d_1 = 58° 5'$$
$$m\ d_1 = 54° 34'$$

Bei Zugrundelegung vorstehender Werte könnte man die Idee einer trapezoëdrischen Hemiëdrie annehmen, müsste aber in dem tetragonal aufgefassten Krystalle $m = \infty P \infty$, $d = mPn$ (m, n nahe gleich 1) setzen. Unter dieser Voraussetzung und wenn c (001) : (111) = 53° 53′ gesetzt wird, dann erhalten wir das tetragonale Axenverhältniss $a:a:c = 1:1:0\cdot9678$. Ein ganz ähnliches Axenverhältniss haben mehrere tetragonal krystallisirende Substanzen mit Circularpolarisation, wie kohlensaures Guanidin ($a:a:c = 1:1:0\cdot9910$) und

Biacetylphenolphtaleïn; denn das Axenverhältniss von letzterem $a:a:c = 1:1:1\cdot3593$ zeigt die grösste Ähnlichkeit mit dem oben gefundenen Axenverhältnisse unserer Substanz. Diese Annäherung der Krystalle an die circularpolarisirenden liess anfangs trapezoëdrische Hemiëdrie und Circularpolarisation vermuthen. Die Prüfung auf letztere ergab jedoch ein negatives Resultat. Daher wurden auch die scheinbar trapezoëdrischen Flächen als vicinale Flächen berechnet.

Spaltung ist vorhanden, indess wegen der leichten Zersplitterung der Substanz nicht gut nachweisbar, wahrscheinlich nach d_1 $(10\bar{1})$. Unter dem Mikroskope liessen Spaltblättchen zahlreiche farbige Ringe und das Austreten einer Axe am Rande des Gesichtsfeldes erkennen; leider konnten wegen der Inconstanz der Substanz keine Schliffe angefertigt werden. Im Polarisationsapparate zeigten die Splitterchen lebhafte Interferenzfarben; eingebettet in Canadabalsam gaben sie die Erscheinung nicht besser eher das Gegentheil. Beim Erwärmen auf dem Objectträger schmolz die Substanz, krystallisirte beim Erkalten und zeigte dieselben brennenden Interferenzfarben.“

Die β-Verbindung konnten wir nicht in einer zur krystallographischen Untersuchung geeigneten Form erhalten.

Die beiden Körper können sehr leicht nach beiden Richtungen in einander umgewandelt werden. Es genügt die α-Verbindung selbst sehr kurze Zeit in kalter Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak gelöst stehen zu lassen, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Fällung des β-Bromids vom Schmelzpunkte 115—118° C zu erhalten. Daraus folgt ohneweiteres, dass die später zu beschreibende Kalium- und Natriumverbindung des Bromteträthylphloroglucins der β-Form angehört.

Indess ist die β-Modification nicht unter allen Umständen die beständigere. Als wir reines β-Bromid in Eisessig oder in mässig verdünnter Essigsäure gelöst längere Zeit — bis zu 3 Tagen — in der Kälte stehen liessen, wurde durch Wasserzusatz ein Gemenge von α- und β-Verbindung gefällt. Rascher vollzieht sich diese theilweise Umwandlung des hochschmelzenden in das niedrigschmelzende Product durch die genannten Lösungsmittel beim Erhitzen. Selbst vollkommen indifferente Lösungsmittel, wie absoluter Alkohol und Petroläther führen zu demselben Ziele. Ja

es scheint sogar, dass das Benzin, gewiss die allerindifferenteste Substanz, die man sich nur denken kann, sich zur Umwandlung der α-Verbindung in ihr Isomeres am besten eignet.[1]

Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Kali und Benzin konnten wir eine grössere Menge α-Bromtetrāthylphloroglucin in β-Product und dieses zurück in die α-Verbindung umwandeln.

10*g* ausgesuchter Krystalle der α-Substanz vom Schmelzpunkte 85—88° lieferten in überschüssiger Kalilauge gelöst und wieder durch Säure ausgefällt, 10*g* der bei 115—118° schmelzenden Verbindung. Diese 10*g* β-Bromid gaben in warmem Benzin gelöst beim Erkalten vorerst bloss derbe Krystalle der α-Verbindung, dann Krystallisationen, in welchen neben diesen auch Nadeln des hochschmelzenden Bromids zu bemerken waren, und erst die letzten Mutterlaugen schieden vorwiegend β-Verbindung aus. Wir erhielten so 8*g* vollkommen reinen α-Bromids, welches durch den Schmelzpunkt und von Herrn Dr. Hockauf auch durch die Krystallmessung als solches erkannt wurde. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge mehreremale wiederholt.

Man könnte vielleicht daran denken, dass die Differenz im Schmelzpunkte und in der Krystallform beider Modificationen etwa durch gebundenes Lösungsmittel hervorgerufen sei, so dass die getrockneten Verbindungen nicht bloss von gleicher Zusammensetzung, sondern sogar ganz identisch seien. Diese Annahme ist jedoch vollständig unzulässig. Abgesehen davon, dass die α-Verbindung sich aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln immer mit gleichen Eigenschaften behaftet ausscheidet, dass wir beim Auflösen von 10*g* aus Benzin ausgeschiedenen α-Bromids in Kalilauge keine Spur von Kohlenwasserstoff bemerken konnten, haben wir uns auch besonders überzeugt, dass jeder der beiden Verbindungen ihr charakteristischer Schmelzpunkt auch nach sorgfältiger Trocknung zukömmt.

β-Bromtetrāthylphloroglucinnatrium.

β-Bromid wurde in einem geringen Überschusse reiner, aus Metall bereiteter Natronlauge gelöst und noch so viel von ersterem

[1] Es scheint, dass Temperaturverhältnisse oder die Zusammensetzung des Petroläthers hierbei eine Rolle spielen. Sonst hätten wir das β-Bromid aus minderflüchtigem Petroläther nicht umkrystallisiren können.

hinzugefügt, dass die alkalische Reaction verschwand. Der Überschuss des freien Bromproductes wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wässerige Lösung des gebildeten Salzes bis zur Krystallisation eingedampft. Die Verbindung wurde so in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln gewonnen.

Die Analyse ergab einen Natriumgehalt, der mit dem von der Formel $C_{14}H_{20}BrO_3Na$ geforderten genügend übereinstimmte.

0·5718 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1132 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3Na$
Na	6·41	6·76

β-Bromteträthylphloroglucinkalium

wurde analog der vorhergehenden Verbindung dargestellt, welcher es in äusserem Ansehen und Löslichkeit sehr ähnlich ist.

0·5377 *g* bei 100° C getrockneter Substanz lieferten 0·1327 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3$
K	11·07	10·95

Durch Fällung einer wässerigen Lösung der beschriebenen Natriumverbindung mit Silbernitrat wurde ein farbloses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Silbersalz gewonnen, welches jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Durch die Existenz dieser Metallverbindungen ist festgestellt, dass das β-Bromid, von dem sie ja deriviren, ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Es lässt sich aber auch zeigen, dass dieser substituirbare Wasserstoff in der β-Verbindung in Form eines Hydroxyls vorhanden ist, denn wir konnten ein durch alkoholische Kalilauge momentan schon in der Kälte zu β-Bromid verseifbares, einfach acetylirtes Bromteträthylphloro-

glucin darstellen, und zwar ein und dasselbe, gleichgiltig ob wir vom α- oder β-Producte ausgingen.

Acetylproduct aus α-Bromtetrāthylphloroglucin.

α-Bromid wurde mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Reactionsmasse nach dem Erkalten in Wasser eingetragen. Nach etwa 24 Stunden konnte die Flüssigkeit von dem krystallinisch erstarrten bräunlich gefärbten Acetylproducte getrennt werden.

Die Verbindung schmolz im rohen Zustande, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet bei 65—67°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, bei 66—68° C. Die Substanz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$.

0·4484*g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2316*g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3)$
Br	21·97	22·28

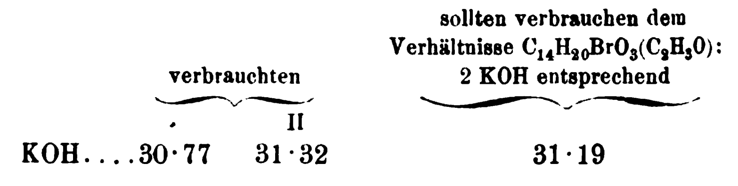
Ebenso befriedigend fiel die Acetylbestimmung vermittelst Verseifung mit alkoholischem Kali aus.

I. 0·6935*g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 23·9*g* alkoholischer Lauge, welche im Cubikcentimeter 0·00893*g* KOH enthielt.

II. 0·6443*g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 22·6 *cm* derselben Lauge.

Bei beiden Bestimmungen wurde Phenolphtalein als Indicator und Wasserbadhitze angewendet.

100 Theile des Acetylproductes



	verbrauchten I	verbrauchten II	sollten verbrauchen dem Verhältnisse $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$: 2 KOH entsprechend
KOH	30·77	31·32	31·19

Nach vollendeter Titration wurde in beiden Fällen mit Chlorwasserstoff angesäuert, stark mit Wasser verdünnt und das Verseifungsproduct mit Äther ausgeschüttelt. Die Substanz, die der Äther hinterliess, schmolz bei 115—118° C, war demnach β-Bromtetrăthylphloroglucin.

Bezüglich der krystallographischen Untersuchug des aus dem α-Bromid dargestellten Acetylproductes theilt uns Herr Dr. Hockauf Folgendes mit:

„Krystalle 4—20 *mm* lang, dünn säulenförmig, glashell, durchsichtig. In der Prismenzone treten krystallographisch messbare Flächen auf; das Prisma selbst ist sechsseitig. Nichtsdestoweniger ergaben sich aber in der Mehrzahl der Fälle grosse Differenzen zwischen den gemessenen Winkeln wegen der hypoparallelen Anlagerung von kleinen Säulchen an einen grösseren Krystall, so dass das scheinbare Krystallindividuum schilfartig gestreift aussieht.

Messungen wurden ermöglicht durch die ausgezeichnete Spaltfläche nach *a* (100); infolgedessen konnten die zusammengehörenden Messungen vereinigt und die früher schwer zu deutenden Flächen orientirt werden. Von Flächen in der Prismenzone treten *a* (100), $a_1(\bar{1}00)$ und vier symmetrisch liegende $m(110)$ Flächen auf. Untergeordnet kommt gelegentlich eine Fläche (210) vor. Messungen dieser Zone sind:

		Gemessen:
$a\ m_1$	$(100)(110) =$	59° 27′
$m_1 m_2$	$(110)(\bar{1}10) =$	60° 41′
$m_4\ a$	$(1\bar{1}0)(100) =$	59° 30′
$a\ m_3$	$(100)(\bar{1}\bar{1}0) =$	120° 40′
$a\ m_2$	$(100)(\bar{1}10) =$	120° 8′
$m_2 m_3$	$(\bar{1}10)(\bar{1}\bar{1}0) =$	119° 12′

Daraus folgt mittlerer Wert für (100)(110) = 59° 31′.

Ausser der vollkommenen Spaltung nach 100 zeigen die Krystalle eine unvollkommene nach der Basisfläche (001), nach welcher auch die Krystalle leicht mit muscheligem Bruche abbrechen. Die Fläche *c* (001) lässt nur Schimmerbeobachtungen zu; diese ergeben 86° 41′. Man würde im Einklange mit den nachfolgenden optischen Angaben auf monoklines System schliessen.

Axenverhältnis $a:b:c = 1\cdot70:1:x$.
$\eta = 93° 19'$.

Die dritte Coordinatenaxe lässt sich nicht genau bestimmen, weil weder domatische noch pyramidale Flächen an den Krystallen dieser Substanz in messbaren Gestalten auftreten. Unter dem Materiale waren nur 2—3 Individuen, an denen ganz undeutlich entwickelte, rauhe, scheinbar pyramidale Abstumpfungen sichtbar waren, deren Neigung gegen die Prismenfläche circa 70° betrug.

Natürliche Spaltstücke nach 001 zeigen einen etwas geneigten Axenaustritt, so dass der Winkel der Bisectrix gegen die Verticale ungefähr 5° beträgt. Der Axenwinkel ist in Luft unter dem Mikroskope wahrzunehmen, beträgt circa 50°, zeigt sehr schwache Dispersion, $\rho > v$. Die Dispersion der Axenebene ist wenig markant. Die Axenebene liegt parallel der Spaltfläche 100; Doppelbrechung schwach, Charakter derselben positiv. Auf der Spaltfläche (100) ist die Hauptschwingung vertical, auch auf der Prismenfläche zeigt sich keine besondere Differenz.“

Acetylproduct aus β-Bromteträthylphloroglucin.

In derselben Weise wie sein Isomeres acetylirt, lieferte das β-Bromid ein Acetylproduct, welches roh bei 62—64°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 66—69° C schmolz. Auch die Krystallform ist von der des Acetylproductes aus dem α-Bromid nicht verschieden, wie aus folgender Mittheilung des Herrn Dr. Hockauf ersichtlich ist:

„Die Krystalle sind gelblich, in der äusseren Form, den Winkelwerten und der Spaltung den Krystallen von Substanz I (d. h. vom Acetylproducte aus α-Bromid) analog; Lage der Auslöschung auf der *a* und *m* Fläche null; Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden.“

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0·2426 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4729 *g* CO_2 und 0·1477 *g* H_2O.

II. 0·5421 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2826 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(GC_2H_3)$
	I	II	
C	53·17	—	53·48
H	6·76	—	6·41
Br	—	22·18	22·28

Das α- und das β-Bromid liefern somit unzweifelhaft ein und dasselbe Acetylproduct.

Da uns bereits bekannt war, dass die α-Verbindung durch überschüssige Kalilauge rasch in das β-Product umgewandelt wird, war es nicht ausgeschlossen, dass das Acetylbromteträthylphloroglucin der α-Form angehöre und bei der Verseifung auch wirklich vorerst das entsprechende Bromid gebild wird, welches aber durch den Überschuss vom Kali isomerisirt wird. Wir haben daher die Verseifung auch mit ungenügender Menge Kali in der Kälte durchgeführt, erhielten aber auch hier nur das β-Bromid als Verseifungsproduct.

Eine alkoholische Lösung von 4 *g* der Acetylverbindung wurden unter fortwährendem Umschütteln allmälig mit 65 cm^3 alkoholischer Kalilauge statt der zur vollständigen Verseifung berechneten 134 cm^3 versetzt. Die Flüssigkeit nahm während der Operation niemals, auch nicht vorübergehend, alkalische Reaction an, sie reagirte zum Schlusse sogar schwach sauer. Auf Wasserzusatz wurde der Geruch von Essigäther bemerkbar und erfolgte eine reichliche krystallinische Ausscheidung, die sich durch den Schmelzpunkt 65—69° C als unverändertes Acetylproduct erwies. Das Filtrat dieser Fällung lieferte auf Zusatz von Salzsäure Bromteträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 115—118°.

Die angewandte Menge Kali hätte hinreichen können, um fast das ganze Acetylproduct zu verseifen, wenn der Process entweder nach Gleichung I oder II, oder nach beiden zugleich verlaufen wäre

$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + KOH = C_{14}H_{21}BrO_3 + C_2H_3O_2K \ldots\ldots I$$
$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + KOH = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_4O_2 \ldots\ldots II$$

Da aber etwa die Hälfte des Acetylproductes unverändert blieb, dürfte die Verseifung des umgesetzten Antheiles hauptsächlich nach Gleichung III vor sich gegangen sein.

$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + 2KOH = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_3O_2K + H_2O \ldots\ldots\ldots III$$

Doch deutet das Auftreten von freier Essigsäure, beziehungsweise von Essigäther darauf hin, dass daneben in geringem Betrage auch der Proces II zur Geltung kam oder der Process I, dieser aber nur unter der weiteren Annahme, dass eine weitere Umsetzung im Sinne der Gleichung IV stattfand.

$$C_{14}H_{21}BrO_3 + C_2H_3O_2K = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_4O_2 \ldots\ldots IV$$

Wie dem auch immer sei, gewiss ist, dass das auch bei unvollständiger Verseifung des Acetylbromteträthylphloroglucins gebildete Bromteträthylphloroglucin nur als Kaliumverbindung erhalten wird, von welcher wir bereits wissen, dass sie der β-Form angehört, auch dann wenn sie sich aus dem α-Bromid gebildet hat. Wir verkennen nicht, dass der Schluss, das Acetylproduct wäre Acetyl-β-Bromid, weil es nur zu β-Bromid verseift werden kann, durch diesen Umstand seinen nöthigenden Charakter verliert.

Wir sprechen das Acetylproduct nichtsdestoweniger als β-Verbindung an, weil durch seine so ausserordentlich leicht stattfindende Verseifung nachgewiesen ist, dass es der Essigester einer hydroxylhältigen Muttersubstanz ist, und weil auch das β-Bromteträthylphloroglucinkalium und die ihm entsprechenden anderen Metallverbindungen von einer Hydroxylverbindung deriviren. Dies wurde uns durch das Studium der Einwirkung von Jodäthyl und von Bromäthyl auf diese Metallverbindungen klar. Diese Reaction verläuft nun allerdings nichts weniger als glatt. Soweit aber eine Äthylirung stattfindet, führt sie ausschliesslich zur Bildung von Äthoxylverbindungen.

Einwirkungen von Jodäthyl auf β-Bromteträthylphloroglucinkalium.

Die Kaliumverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodäthyl 3 Stunden am Rückflusskühler

gekocht, die Reactionsmasse nach Entfernung des Alkohols und überschüssigen Jodäthyls mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der, vorerst wiederholt mit verdünnter Lauge, schliesslich mit Wasser gewaschen und verdunstet, eine prachtvoll krystallisirende Substanz, jedoch nur in geringer Menge, hinterliess, die sich als Äthyläther des Monojodtetrathylphloroglucins erwies.

Das Hauptproduct der Einwirkung des Jodäthyls befand sich in den alkalischen Waschwässern des Äthers und konnte durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden; es war nichts anderes als vollkommen bromfreies Teträthylphloroglucin. Es schmolz nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210—212° C und zeigte sich auch in Krystallform und Zusammensetzung mit dem bereits bekannten vierfach äthylirten Phloroglucin identisch.[1]

0·2964 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·7644 *g* CO_2 und 0·2503 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_3$
C	70·34	70·58
H	9·38	9·34

Monojodteträthylphloroglucinäthyläther.

Die Jodverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 51—53° C, in einem anderen Falle bei 51—52° C. Die Analyse derselben lieferte folgende Werthe:

I. 0·1826 *g* vaccuumtrockener Substanz lieferten bei der Aethoxylbestimmung 0·1096 *g* Ag J.

II. 0·3932 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Natriumcarbonat geglüht 0·2370 *g* Ag J, welches durch Erhitzen im Chlorstrome auf seine Reinheit geprüft wurde.

---

[1] Berichtigung: „Bei der Angabe der krystallographischen Constanten des Teträthylphloroglucins habe ich irrthümlich den Winkel β“ — 62° 22′ angegeben, es soll heissen 180° — 62° 22′ = 117° 38′.

Köchlin“.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_{20}JO_2(OC_2H_5)$
O_2CH_5	11·49	—	11·48
J	—	32·56	32·39

Die krystallographische Untersuchung dieses Jodid's wurde von Herrn Dr. Hockauf ausgeführt; er theilt uns darüber mit:

„Krystalle 2—3*mm* lang, gelblich, durchscheinend. Äusserer Habitus monosymmetrisch. Die Messung an mehreren Krystallen ergab aber, dass die Substanz asymmetrisch ist. Die Flächen m_1 ($\bar{3}10$), M_1 ($\bar{3}\bar{1}0$), p ($\bar{3}13$), c (001), c_1 ($00\bar{1}$) sind gut entwickelt, gaben schwache, aber sichtbare Signale, während die Fläche b (010) einen treppenartigen, napfförmigen Bau zeigte, b_1 ($0\bar{1}0$), aber matt war. An der Unterseite scheint an einzelnen Krystallen ausser der Fläche p_1 ($3\bar{1}\bar{3}$) noch eine Pyramidenfläche π ($31\bar{3}$) aufzutreten, doch war sie zu rauh, um Messungen zu gestatten. In folgender Tabelle sind die Winkelwerthe, gefunden an einem ziemlich gut entwickelten Krystalle, zusammengestellt:

		Berechnet:	Beobachtet:
$a_1\ c$	$\bar{1}00:001=$	115° 30′	
$a_1\ b$	$\bar{1}00:010=$	88° 47′	
$b\ c$	$010:001=$	94° 36′	*94° 36′
$a_1\ m_1$	$\bar{1}00:\bar{3}10=$	15° 19′	
$a_1\ M_1$	$\bar{1}00:\bar{3}\bar{1}0=$	15° 30′	
$m_1\ M_1$	$\bar{3}10:\bar{3}\bar{1}0=$	30° 49′	*30° 49′
$b\ m_1$	$010:\bar{3}10=$	73° 28′	*73° 28′
$b_1\ M_1$	$0\bar{1}0:\bar{3}\bar{1}0=$	75° 43′	
$m_1\ p$	$\bar{3}10:\bar{3}13=$	61° 9′	*61° 9′
$b\ p$	$010:\bar{3}13=$	79° 39′	79° 25′
$c\ p$	$001:\bar{3}13=$	54° 35′	*54° 35′
$M_1\ p$	$\bar{3}\bar{1}0:\bar{3}13=$	66° 57′	67° 20′

Fig. 2.

Das Axenverhältniss

$$a:b:c=1:1{\cdot}0941:0{\cdot}8947;$$

Die Axenwinkel

$$\xi = 85^\circ 29'$$
$$\eta = 115^\circ 30'$$
$$\zeta = 90^\circ 52'$$

Muschlicher Bruch nach der p ($\bar{3}13$) Fläche. doppelbrechend, Bruchblättchen zeigen Andeutungen eines Axenbildes. Lage der Auslöschung auf b (010) zur Combinationskante $b/c = 47$, zur Combinationskante $b/M = 19^\circ$."

Die Bildung der Jodverbindung erfolgt unzweifelhaft, indem vorerst entstandener Äthyläther des Bromtetráthylphloroglucins sich mit dem bereits gebildeten Jodkalium umsetzt. Man könnte im Zweifel sein, ob nicht diese Substitution von Brom durch Jod schon vor der Äthylirung stattfindet. Dagegen spricht, dass die Kaliumverbindung, in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodkalium 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, vollkommen unverändert blieb. Nach Entfernung des Alkohols konnte aus der zurückbleibenden Masse durch Aufnehmen in Wasser, Ansäuern, Ausschütteln mit Äther u. s. w. fast das ganze in Form der Kaliumverbindung verwendete β-Bromid vom Schmelzpunkte 115—118 wiedergewonnen werden.

Die Reduction des Bromids zu Tetráthylphloroglucin darf als eine Wirkung der Jodwasserstoffsäure angesehen werden, welche beim Erhitzen des überschüssigen Jodäthyls mit dem zur Lösung benützten Alhohol entstanden war. Beweis dessen gelang es uns festzustellen, dass diese Reduction auch stattfindet beim Kochen des freien Bromids sowohl mit Alkohol und Jodäthyl als auch mit Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen erfolgte die Rückbildung des Tetráthylphloroglucins fast quantitativ und konnte die Äthylverbindung durch Schmelzpunkt und Krystallform vollkommen sicher nachgewiesen werden.

Als wir Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung der Kaliumverbindung des Bromids in der Kälte einwirken liessen, war von einer Reduction zu Tetráthylphloroglucin nichts zu bemerken. Es hatte sich nach dreiwöchentlichem Stehen eine geringe Menge des Äthyläthers des Jodtetráthylphloroglucins gebildet, während die Hauptmenge des Bromids, beziehungsweise der Kaliumverbindung, unverändert blieb.

Bei mehrwöchentlichem Stehen von überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer Lösung mit Bromteträthylphloroglucinsilber, wobei zeitweilig umgeschüttelt wurde, blieb ein grosser Theil der Silberverbindung unverändert, ein weit kleinerer war in Teträthylphloroglucin und ein noch geringerer Antheil in den mehrfach erwähnten jodhältigen Äthyläther übergegangen.

Unsere Versuche, zum Äthyläther des β-Bromteträthylphloroglucins zu gelangen, indem wir statt Jodäthyl Bromäthyl anwandten, waren von keinem Erfolge begleitet. Entweder erfolgte gar keine Einwirkung, wie bei mehrwöchentlichem Stehenlassen einer alkoholischen Bromäthyllösung mit der Silberverbindung in der Kälte, oder es bildete sich Teträthylphloroglucin neben dessen Äthyläther, wie beim Erhitzen von Bromäthyl mit dem Bromid und Kali in alkoholischer Lösung. Diese Bildungsweise des Teträthylphloroglucins ist so auffällig, dass wir uns genöthigt sehen, auf diesen Versuch näher einzugehen.

Die in Alkohol gelöste Kaliumverbindung wurde unter mehrmaligem abwechselnden Zusatze eines grossen Überschusses von Äthylbromid und einer diesem äquivalenten Menge Kali am Rückflusskühler gekocht. In bekannter Weise konnte eine geringe Menge eines in Kali unlöslichen Öles, in welchem nur ein unwesentlicher Bromgehalt nachgewiesen werden konnte und ein in Kali lösliches bromfreies krystallinisches Product isolirt werden. Letzteres erwies sich als Teträthylphloroglucin, ersteres besass beiläufig die Zusammensetzung des — vielleicht mit Spuren von $C_{14}H_{20}BrO_2(OC_2H_5)$ verunreinigten — Äthyläthers des Teträthylphloroglucins, den wir bereits früher einmal beschrieben haben.

0·3228 *g* des vacuumtrockenen, dicklichen Öles gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0·8262 *g* CO_2 und 0·2385 *grm* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(OC_2H_5)$
C	69·80	72·18
H	8·21	9·77

Reduction der beiden Bromide zu Teträthylphloroglucin.

Die Zugehörigkeit des β-Bromids zum bekannten Teträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 210—212° war durch die vorerwähnten Rückbildungen dieser Verbindung aus jener zwar genügend erwiesen, nichtsdestoweniger schien es uns wichtig, beide Bromide mit demselben, und zwar einem gelinden Reductionsmittel, derart zu behandeln, dass Umlagerungen möglichst ausgeschlossen schienen, um zu sehen, ob nicht zwei verschiedene, eventuell leicht in einander überführbare Teträthylphloroglucine entstehen. Zu diesem Behufe wurde jedes der beiden Bromide in der 70fachen Menge 90procentiger Essigsäure in der Kälte gelöst und nach Zusatz der vierfachen Menge feiner, mit Platinchlorid angeätzter Zinkspäne mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf vom Zink abgegossen, dieses mit Essigsäure nachgewaschen und das Reactionsproduct aus der essigsauren Lösung durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt. Dasselbe schmolz beidemale nach Umkrystalliren aus Alkohol bei 210—212°, war demnach das schon bekannte Teträthylphloroglucin, dem es auch in Bezug auf das Aussehen der Krystalle vollkommen glich.

Durch Reduction des α- sowohl, wie des β-Bromids entsteht also nur ein Teträthylphloroglucin, und zwar dasselbe, aus dem die Isomeren durch Einwirkung von Brom gebildet wurden.

Einwirkung von Brom auf die beiden Bromteträthylphloroglucine.

Von einer absolut alkoholischen Lösung der isomeren Bromide wird Brom entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entfärbt. Hingegen wirkt das Halogen auf eine wässerig alkoholische Lösung derselben momentan und in der Kälte ein nach der Gleichung

$$C_{14}H_{21}BrO_3 + Br_2 = C_{14}H_{20}Br_2O_3 + HBr.$$

Darum entsteht von dem Dibromid nichts, wenn die Einwirkung von Brom auf Teträthylphloroglucin behufs Darstellung der Monobromide in absolut alkoholischer Lösung erfolgt, und in demselben Verhältnisse mehr, je wässeriger der Alkohol.

Beide Monobromide liefern dasselbe Dibromteträthylphloroglucin.

Dibromid aus α-Monobromid.

1·7927*g* reinen α-Bromids wurden in 10*g* 75procentigen Alkohols gelöst und in die mit Wasser gekühlte Solution Brom eintröpfeln gelassen. Das Brom verschwand rasch und, so lange kein Überschuss davon eingetragen war, vollständig. Nach Verbrauch von 0·8*g* des Halogens war die Flüssigkeit noch ungefärbt, nach Zusatz von 1*g* Br bereits intensiv gelb. Obiger Gleichung zu Folge hätten 0·905*g* Brom verbraucht werden sollen. Durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Natriumsulfitlösung (zur Beseitigung des überschüssigen Broms) wurde ein krystallinisches, vollkommen weisses Product gefällt, welches auf dem Saugfilter gewaschen, in lufttrockenem Zustande 2·1904*g* wog, während die Theorie 2·239*g* verlangt. Der fünfte Theil des Filtrates vom Dibromid verbrauchte nach Volhard titrirt 14·2 cm^3 Ag NO_3-Lösung, von der ein Cubikcentimeter 0·00693*g* Br entsprach. Daraus lässt sich berechnen, dass die Hälfte des im Ganzen verbrauchten Broms sich in diesem Filtrate als Bromwasserstoff vorfand.

Das erhaltene Dibromteträthylphloroglucin war bereits im rohen Zustande rein. Es schmolz bei 80—82° C. und veränderte den Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht. Es bildet farblose platte Nadeln von beträchtlicher Länge.

Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{20}Br_2O_3$.

0·2768*g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4311*g* CO_2 und 0·1266*g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}Br_2O_3$
C	42·47	42·42
H	5·07	5·05

Dibromid aus β-Monobromid.

0·6632 *g* reinen und trockenen β-Bromids, gelöst in 10 *g* 80procentigen Alkohols, verbrauchten unter Wasserkühlung bromirt bis zur eben eingetretenen Gelbfärbung 0·3488 *g* Br, während die Theorie 0·3378 *g* Br verlangt. Es wurden 0·7828 *g* trockenen Dibromids erhalten, während 0·828 *g* desselben zu erwarten waren. Im Filtrate fanden sich 50·4% des im Ganzen verbrauchten Broms als Bromwasserstoffsäure. Auch dieses Dibromid besass den unveränderlichen Schmelzpunkt 80—82° und glich in seiner äusseren Erscheinung vollkommen dem aus der α-Verbindung dargestellten. Da auch die Analyse dieselbe Zusammensetzung nachwies, kann an der Identität beider Dibromide nicht gezweifelt werden.

0·3812 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5907 *g* CO_2 und 0·1786 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}Br_2O_3$.
C	42·27	42·42
H	5·20	5·05

Das Dibromtetrāthylphloroglucin soll kein Hydroxyl enthalten. Man müsste denn annehmen, dass das neu eingetretene Bromatom für Wasserstoff einer Äthylgruppe eingetreten ist. Dazu liegt aber kein nöthigender Grund vor. Dem entsprechend verhält sich das Dibromid gegen kalte Natronlauge vollkommen indifferent. Beim Erwärmen erfährt es eine weitergehende Veränderung, über welche später gesprochen werden soll. Auf keinerlei Weise gelingt es eine Metallverbindung und ebensowenig ein Acetylproduct zu erhalten, so dass wohl angenommen werden kann, man habe es in dieser Verbindung mit einem Dibromtetrāthyltriketohexamethylen zu thun. Die Vertheilung der vier Äthyl gruppen und der Bromatome bleibt vorläufig unentschieden.

Reduction des Dibromids zu Tetrāthylphloroglucin.

Da die Untersuchung des Dibromids voraussichtlich ein wesentliches Glied in der Reihe von Versuchen bilden wird,

welche wir behufs vollständiger Aufklärung der Constitution des Teträthylphloroglucins und der eigenthümlichen Art von Isomerie seiner Monobromide anzustellen gedenken, hielten wir es für nöthig, jeden Zweifel an der engsten Zusammengehörigkeit desselben mit der bromfreien Muttersubstanz von vornherein zu beheben. Zu diesem Zwecke haben wir das Dibromid durch Einwirkung von Zink und Essigsäure in der Kälte ins Teträthylphloroglucin zurückzuverwandeln gesucht. Der Ersatz der beiden Bromatome durch Wasserstoff gelang ohne jede Schwierigkeit. Wir verfuhren dabei gerade so wie bei der Reduction der Monobromide.

Das erhaltene Teträthylphloroglucin schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 209—211° C., und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

0·3321*g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·8562*g* CO_2 und 0·2800*g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_3$
C	70·31	70·58
H	9·39	9·24

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibromteträthylphloroglucin.

Wir haben vorhin bemerkt, dass es uns, wie vorauszusehen, nicht gelungen ist, ein acetylirtes Dibromid des Teträthylphloroglucins darzustellen. Dies bedarf insoferne einer Ergänzung, als es sich gezeigt hat, dass beim Kochen der Bromverbindung mit Essigsäureanhydrid allerdings eine Acetylverbindung entsteht, nur gehört sie nicht dem Dibromid an, sondern ist merkwürdigerweise nichts anderes als Acetylmonobromteträthylphloroglucin. Die Bildung dieser Substanz wird nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Essigsäureanhydrid Wasserstoff gegen ein Bromatom des Dibromids umtauscht.

Aus der nachfolgenden Beschreibung unserer einschlägigen Versuche wird hervorgehen, dass dies wirklich der Fall.

I. Versuch.[1] Reines Dibromid wurde dreiviertel Stunden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten in viel Wasser eingetragen. Die anfangs ölige Ausscheidung war am nächsten Tage zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, die nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure den Schmelzpunkt 65—68° besass, der sich durch Umkrystallisiren aus Petroläther nicht änderte. Das ist auch der Schmelzpunkt des schon beschriebenen acetylirten Monobromids. Nachfolgende Analyse zeigt, dass es auch dessen Zusammensetzung besitzt.

0·3237 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6299 *g* CO_2 und 0·1840 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3(OC_2H_3)$
C	53·07	53·48
H	6·31	6·41

In der vom rohen Acetylproduct abgegossenen Flüssigkeit wurde durch directen Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung hervorgerufen. Wurde aber das Reagens hinzugesetzt, nachdem dieselbe unter Zusatz von überschüssigem chlorfreien Natriumcarbonat einige Zeit gekocht und mit HNO_3 angesäuert worden war, dann entstand eine beträchtliche Fällung von Bromsilber — ein Beweis für die Anwesenheit einer bromorganischen Verbindung in dieser Lösung.

II. Versuch.[2] 12·3495 *g* trockenen Dibromids wurden mit 100 *g* Essigsäureanhydrid dreiviertel Stunden am Rückfluss-

[1] Das für diesen Versuch verwendete Dibromid wurde durch Schmelzpunktbestimmung und Analyse auf seine Reinheit besonders geprüft. Sm. 80—82°, C 42·77%, H 5·20% statt der berechneten C 42·42% und H 5·05%.

[2] Das zu diesem Versuche dienende Dibromid schmolz bei 80—82° und enthielt 40·19% Br statt der berechneten 40·40%. Es war demnach rein.



kühler gekocht und im Übrigen bei der Aufarbeitung verfahren wie im Versuch I. Das Rohproduct vom Schmelzpunkte 66—68° wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und vacuumtrocken gewogen. Sein Gewicht betrug 10·975 *g*, während vom Acetylproducte des Monobromids 11·195 *g* zu erwarten waren. Das Filtrat des Rohproductes sammt dem Waschwasser wurde auf 1 *l* gebracht und zum zehnten Theile derselben Silbernitrat hinzugefügt. Es entstand nur eine sehr geringe Trübung. Ein zweites Zehntel wurde mit einem Überschusse chlorfreier Natronlauge 3 Stunden gekocht, hierauf mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitrat hinzugefügt. Dadurch wurden nun 0·5221 *g* AgBr gefällt gegenüber den 0·5861 *g* AgBr, welche hätten erhalten werden sollen, wenn die Hälfte des in 0·1 × 12·3495 *g* Dibromid enthaltenen Broms in Form einer organischen, durch Lauge zersetzbaren Bromverbindung ins Filtrat übergegangen wäre.

Das gewonnene Acetylproduct wurde durch alkoholische Kalilauge zu β-Monobromtetrāthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 115—118° verseift, welches die dieser Verbindung zukommende Zusammensetzung besass.

0·4195 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2469 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3)$
Br	25·04	25·23

Unsere Bemühungen, in den uns noch verbliebenen 800 *cm*³ des Filtrates vom rohen Acetylproducte die darin nach unserer Vermuthung enthaltene Monobromessigsäure in Form der Glycolsäure nachzuweisen, schlugen, wahrscheinlich in Folge der sehr grossen Menge von Essigsäure, die daneben vorhanden war, fehl. Zum Nachweise der Bromessigsäure war daher ein weiterer Versuch nöthig geworden.

III. Versuch. Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Dibromid und Essigsäureanhydrid im Verhältnisse von 1 Mol. des einen,

2 Mol. des anderen, 5 Stunden im Ölbade am Rückflusskühler auf 140—150° erhitzt, kaum aufeinander eingewirkt hatten[1], wurde das Dibromid mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid (1 Mol. : 4 Mol.) 8 Stunden im Ölbade auf derselben Temperatur erhalten. Die Reactionsmasse wurde der Destillation im Vacuum vorerst aus dem Wasserbade unterworfen. Was bis 60° C. überging, war nur in seinen höchst siedenden Antheilen schwach bromhältig. Es war dieses Destillat wohl nichts anderes als ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, verunreinigt mit kleinen Mengen bromhaltiger Verbindungen.

Der bis dahin erhaltene dickliche Destillationsrückstand, der noch einen starken, an Acetanhydrid erinnernden Geruch besass, wurde durch Einwerfen eines Krystallfragmentes der Brom-Acetylverbindung theilweise zum Erstarren gebracht und das Filtrat der Ausscheidung wieder in stark luftverdünntem Raume aus dem Ölbade destillirt. Nun ging von etwa 80—120° C. eine farblose, wie Essigsäureanhydrid riechende Flüssigkeit über, ohne dass das Thermometer während dieses Intervalles einen Stillstand zeigte. Dieses Destillat war stark bromhältig. Eine kleine Menge davon mit Wasser zusammengebracht, sank darin als ein schweres Öl unter, das sich im Verlaufe einiger Zeit allmählig löste. Die wässerige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten über Schwefelsäure eine bromhältige krystallinische Säure — wahrscheinlich Bromessigsäure. Die Hauptmenge des Destillates wurde mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zusammengebracht. Dabei trat freiwillige Erwärmung ein. Das Gemisch nahm den Geruch von Essigäther an mit einer scharfen, zu Thränen reizenden Nuance. Nach öfterem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium destillirte unter gewöhnlichen Drucke der grössere Theil bei 74—76° über, bestand demnach aus Essigäther, während, abgesehen von

[1] Wir bemerkten bei dieser Gelegenheit das Auftreten einer kleinen Menge freien Broms. Dies war der Anlass zu der weiteren Beobachtung, dass das Dibromid beim blossen Erhitzen für sich auf 150° freies Brom entstehen lässt und gleichzeitig in einer Untersuchung unzugängliche Producte umgewandelt wird.



kleineren Zwischenfractionen, der Rest zwischen 155—160 C. überging. Der Siedepunkt des Bromessigsäureäthylesters liegt nach Perkin und Duppa bei 159°.

Auch der Bromgehalt entsprach, allerdings nicht vollkommen genau, dieser Verbindung.

0·2980 *g* Substanz verbrauchten mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, 19·82 *cm*³ Silberlösung, von welcher ein Cubikcentimeter 0·00693 *g* Br entsprach, enthielten also 0·1373 *g* Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7BrO_2$
Br	46·08	47·90

Der etwas zu geringe Bromgehalt mag auf Rechnung der bei gewöhnlichem Drucke ausgeführten Destillation zu setzen sein, bei welcher geringe, aber doch deutlich bemerkbare Bromwasserstoffbildung constatirt wurde.

Die Menge des Bromessigäthers blieb weit hinter der erwarteten zurück. Über den Verbleib der noch fehlenden Menge Brom gibt vielleicht die Wahrnehmung Aufschluss, dass der dunkel gefärbte Rückstand der zweiten Vacuumdestillation, obzwar der Menge nach nicht unbeträchtlich, kein Monobrom-Acetyltetraäthylphloroglucin mehr gewinnen liess. Nichtsdestoweniger entstand daraus durch Verseifung Monobromtetraäthylphloroglucin neben anderen schmierigen Producten. Dieses Residuum bestand wohl zum Theile aus Bromacetyl-Bromtetraäthylphloroglucin, zum Theile aus jenen vorläufig nicht defininirten Körpern, welche beim Erhitzen des Dibromids für sich auftreten. Wenn — wie bei Versuch II — mit grossem Überschusse von Essigsäureanhydrid gearbeitet wird, scheint die Bildung von solchen Nebenprodubten ausgeschlossen zu sein.

Aus alledem geht klar hervor, dass die Bildung von Acetylbromtetraäthylphloroglucin bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dibromid auf der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des einen Bromatomes beruht, welche so weit geht, dass dasselbe für Wasserstoff des Essigsäureanhydrids umgetauscht wird. Dadurch entsteht Bromtetraäthylphloroglucin vorerst wohl der secundären Form, welches nach eingetretener Umlagerung zur

bisecundären Verbindung acetylirt wird. Das oben erwähnte bromhältige und dem Essigsäureanhydrid in manchen Stücken ähnliche Product dürfte kaum etwas anderes sein als entweder Bromessigsäure- Essigsäureanhydrid — $C_2H_3O.O.OC_2H_2Br$ — oder Bromessigsäureanhydrid — $C_2H_2BrO.O.OC_2H_2Br$ —, am ehesten wohl ein Gemisch beider.

Einwirkung von Natronlauge auf das Dibromid.

Die Neigung des Dibromids in das Monobromid überzugehen hat sich auch bei einer anderen Gelegenheit in sehr auffälliger Weise bemerkbar gemacht. Es ist bereits gesagt worden, dass die bromreichere Substanz sich gegen Alkalihydroxyd in der Kälte indifferent verhält, beim Erwärmen aber eine weitergehende Veränderung erfährt. Diese besteht nun in einer Umwandlung theils zu Monobromid, theils zu einem bromfreien indifferenten Öle, dessen Natur wir noch nicht kennen und wahrscheinlich auch zu einer bromfreien Substanz sauren Charakters. Dies erhellt aus dem nachfolgenden, so weit es möglich war, quantitativ angestellten Versuche.

4·139 *g* vacuumtrockenen Dibromids (*a*) wurden mit 100 cm^3 fünfprocentiger chlorfreier Natronlauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei bildete sich ein auf der Lösung schwimmendes Öl, welches mit einem Theile des Wassers überdestillirt wurde. Der klare Destillationsrückstand wurde auf 500 cm^3 gebracht. Davon wurden 100 cm^3 mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und so eine weisse krystallinische Substanz im Betrage von 0·2922 *g* gefällt, die sich durch den Schmelzpunkt 115—118° als reines β-Monobromid erwies. Im Ganzen hatten sich demnach von diesem 1·463 *g* gebildet, welche 1·823 *g* Dibromid (*b*) entsprechen und zur Bildung von einer 0·358 *g* Br (*c*) äquivalenten Menge KBr Anlass gegeben haben. Das Filtrat vom Monobromid enthielt 0·2704 *g* Br, welche offenbar in der alkalischen Reactionsflüssigkeit als Bromkalium vorhanden waren. Auf das Ganze umgerechnet beträgt die Menge dieses Bromantheiles 1·352 *g* (*d*). Die Differenz $a—b = 2·493$ *g* gibt die Quantität Dibromid an, welche nicht zu Monobromid umgewandelt wurde. Sie enthält 1·007 *g* Br (*e*). Da nun aber $d—c = 0·994$ nahezu den Betrag von *e* erreicht, so folgt daraus, dass jener

Rest von Dibromid, welcher nicht in Monobromid übergeführt wurde, seinen ganzen Gehalt an Brom zu Bromkalium umgesetzt hat.

Über den wahrscheinlichen Mechanismus dieser Reaction sprechen wir weiter unten.

Nach der in unserer bereits citirten Abhandlung gegebenen Auffassung ist die Einwirkung von Brom auf Teträthylphloroglucin als eine Aufeinanderfolge einer Addition von 2 Atomen Brom und einer Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu denken, welche vorerst zur Bildung eines einfach gebromten Triketons führt, das sich weiterhin durch Wasserstoffwanderung zu einem phenolartigen Monobromid umzuwandeln vermag.[1]

Wir hatten damals keinen Grund, an der Präexistenz von Hydroxyl in beiden Verbindungen zu zweifeln. Nach unseren heutigen Erfahrungen erscheint aber nur das β-Monobromid bestimmt als Hydroxylverbindung charakterisirt. Hingegen konnte keine einzige Thatsache aufgefunden werden, die für den gleichen Charakter der α-Verbindung gesprochen hätte, allerdings aber auch keine Gegenanzeige. Erinnert man sich der vollkommenen gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit der isomeren Verbindungen und der Art der Agentien, welche diese Metamorphosen bewirken, endlich noch besonders des Umstandes, dass bei der Überführung des β-Bromids in die α-Verbindung die Mitwirkung des Wassers vollkommen ausgeschlossen ist, welche allenfalls noch die Umwandlung einer Verbindung von der Formel IV $b\alpha$ in eine von der Structur IV $b\beta$ erklären könnte,[2] so wird man es verstehen, wenn wir, unsere zu jener Zeit vermuthungsweise ausgesprochene Auffassung der Constitution dieser Verbin-

---

[1] Monatsh. f. Ch. 1888, S. 882, Formeln I a bis IV $b\beta$.

[2] Br, Ae > C — CO — C < Ae, Ae; OC — C — COH; C(Ae)

OC, C < OH, OH; C < Ae, H

Br, Ae > C — CO — C < Ae, Ae; HOC — C — CO; C(Ae)

dungen verlassend, der Vorstellung eines Falles vollkommener Desmotropie Raum geben, wie sie in vorstehenden Formeln zum Ausdruck kommt.

```
         CO                           COH
H\     /    \     /Ae                //  \     /Ae
  >C<         >C<          Br—C          >C<
Br/   |       |   \Ae            |       |   \Ae
    CO\       /CO                OC\     /CO
        \   /                        \  /
          C                           C
        /   \                       /   \
      Ae     Ae                   Ae     Ae
```

α-Bromtetrăthylphloroglucin. β-Bromtetrăthylphloroglucin.

Diese Formeln sind die mit III*a* und IV*a* bezeichneten, in unserer früheren Mittheilung, und gerade diejenigen, die wir am wenigsten geneigt waren anzunehmen, so lange wir uns nicht überzeugt hielten, dass hier keine Stellungsisomerie vorliege.[1] Wir haben unter den vielen möglichen Formeln — und die Möglichkeiten sind mit den früher von uns gegebenen Ausdrücken bei Weitem noch nicht erschöpft — vorläufig gerade die vorstehenden gewählt hauptsächlich aus Gründen der Wahrscheinlichkeit. Wir hoffen binnen Kurzem aber auch exacte Beweise für dieselben beibringen zu können, die sich namentlich aus weiteren Versuchen über das Dibromid ergeben werden.

Wir wollen nun zeigen, wie weit sich die chemischen Eigenschaften der beiden Bromide mit den für dieselben aufgestellten Formeln in Übereinstimmung befinden und wie wir unter ähnlichen und besser studirten Verbindungen anderer Körpergruppen den weitgehendsten Analogien begegnen.

Die so rasch erfolgende Überführung der α- in die β-Verbindung, beziehungsweise deren Metallderivate lässt sich an der Hand unserer Formeln ganz ungezwungen als Folge einer

[1] Es ist selbstverständlich, dass noch durch Molekulargewichtsbestimmungen auf Polymerie geprüft werden muss, wenn wir auch wegen der leichten Umwandlung der Isomeren im Zustande der Lösung u. s. w. keine besonderen Hoffnungen auf dieselben setzen.

Anlagerung von Metallhydroxyd und Wiederabspaltung von Wasser auffassen

CO + MOH = C(OM)(OH) = COM + OH—H
C—Br H   C—Br H   C—Br

α-Bromid   Metallverbindung des β-Bromids

Der eigentliche Grund der Rückverwandlung der β-Modification in die andere durch Überführung in den gelösten Zustand ist zwar ebensowenig bekannt wie die auffallend ähnliche, durch Lösung in Benzol bewirkte Umlagerung von Dichlorhydrochinondicarbonsäureäthyläther in sein der Chinonform zugehöriges Desmotropes, welche von Hantzsch und Herrmann[1] beobachtet wurde; aber gerade diese weitgehende Analogie dürfte unserer Interpretation wesentlich zur Stütze dienen. Wie bei diesen Verbindungen der blosse Process der Lösung — gleichgiltig aus welchem Grunde — jene intramoleculare Veränderung herbeiführt, die mit dem schliesslichen Platzwechsel zweier Wasserstoffatome endet, derart dass aus der anfangs phenolartigen Verbindung eine chinon- oder ketonartige entsteht, so auch bei unseren beiden Bromiden.

Ein Blick auf die Formeln jener Verbindungen, wie sie von Hantzsch gegeben und begründet werden, wird die Gleichartigkeit der beiden Fälle noch deutlicher machen:

CO; ClC, H-$CCO_2C_2H_5$; $C_2H_5O_2CC$-H, CCl; CO

COH; ClC, $CCO_2C_2H_5$; $C_2H_5O_2CC$, CCl; COH

Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther, entsprechend unserem α-Bromide.

Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, entsprechend unserem β-Bromide.

[1] Ber. d. d. ch. G. XXI, 1757. Siehe auch die dort folgende Abhandlung von M. Böniger.

Der so ungleiche Grad von Stabilität, der den desmotropen Verbindungen der Succinylobernsteinsäuregruppe zukömmt, findet sich bei unseren Körpern nicht vor. Sie sind beide in festem Zustande gleich stabil, und zwar, wie es scheint, innerhalb weiter Temperaturgrenzen. Es ist übrigens bemerkenswert, dass bis jetzt keine Anzeichen vorliegen, dass vom Teträthylphloroglucin zwei desmotrope Formen existiren können oder in seinen Reactionen die Erscheinung der Tautomerie zu Tage tritt.

Es könnte auffällig erscheinen, dass beide Bromide in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nicht oder träge auf Brom reagiren. Von der α-Verbindung ist dies ohneweiteres verständlich, von der β-Substanz sollte man bei Annahme unserer Formel glauben, dass sie sich wie das Teträthylphloroglucin verhalten, d. h. 2 Atome Brom addiren und ein Molekül Bromwasserstoff abspalten werde. Es ist indess nicht unmöglich, dass auch hier die leichte Umwandelbarkeit der hochschmelzenden in die niedrig schmelzende Verbindung eine Rolle spielt. Wieso aber der Zusatz von Wasser zum Alkohol die Bromirung beider Monobromide befördert, darüber möchten wir vorläufig nicht einmal Vermuthungen aussprechen.

Die Bildung des gleichen Dibromids aus beiden Isomeren kann sowohl unter Annahme einer Umlagerung während der Bromirung als auch ohne eine solche befriedigend erklärt werden. Bis jetzt liegt kein Grund vor, einer der beiden Interpretationen den Vorzug zu geben. In jedem Falle aber wird man sich das Dibromid unter der Formel

```
             CO
Ae\        /    \        /Ae
    >C              C<
Ae/     |          |     \Ae
        OC\      /CO
            CBr₂
```

vorzustellen haben, welche auch die besondere Neigung der Verbindung, ein Atom Brom durch Wasserstoff ersetzen zu lassen, unserem Verständnisse näher rückt. Verhält sich ja auch das bis zu einem gewissen Grade vergleichbare secundäre Hexachlor-

phloroglucin von Zincke und Kegel[1] ganz ähnlich, insofern es bereits durch ein so gelinde wirkendes Reductionsmittel wie Jodkalium oder Zinnchlorür in Trichlorphloroglucin übergeht. Es wäre recht gut möglich und gewiss des Versuches werth, zu sehen, ob das Zincke'sche Hexachlorid nicht mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise reagirt wie unser Dibromid.

In Consequenz der zwischen beiden Körpern bestehenden Analogie müsste Triacetyltrichlorphloroglucin entstehen und das Essigsäureanhydrid in seine Chlorsubstitutionsproducte umgewandelt werden.

Wir behalten uns vor, eine Spaltung des Dibromtetrāthylphloroglucins in ähnlieher Weise zu versuchen, wie sie beim Hexachlorphloroglucin mit so schönem Erfolge von Zincke durchgeführt wurde. Sie müsste, wenn unsere Formel die Constitution der Verbindung richtig wiedergibt, zu symmetrischem Tetrāthylaceton und zu Dibromessigsäure oder deren Zersetzungsproducten führen. Wir halten es gar nicht für ausgeschlossen, dass die beschriebene Einwirkung von Natron auf das Dibromid die gewünschte Spaltung wirklich herbeigeführt hat, und dass in dem dabei auftretenden bromfreien Öle jenes Keton vorliegt. Die Bildung von Monobromid aus einem Theile des Dibromids müsste dann als die Folge der reducirenden Wirkung der Glyoxylsäure betrachtet werden, welche durch die Dibromessigsäure hindurch entstehen müsste. Sowie wir wieder neues Material beschafft haben werden, wollen wir auf diesen wichtigen Versuch zurückkommen.

Anhangsweise mögen uns einige Bemerkungen gestattet sein, zu welchen uns die Lecture der höchst interessanten Abhandlung von Zincke und Kegel[1] über die Chlorirung des Phloroglucins veranlasst.

Die Autoren scheinen bei der Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach der Will'schen Methode gewissen Schwierigkeiten begegnet zu sein. Uns hat diese Art der Reinigung stets ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat ergeben,

[1] Ber. d. d. ch. G. XXII. 1467.

sowohl was die Reinheit als auch was die Ausbeute des nach ihr gewonnenen Phloroglucins anbelangt, wenn wir gewisse Vorsichtsmassregeln gebrauchten. Wir haben vorerst die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Kaliumcarbonatlösung des käuflichen Phloroglucins nach Möglichkeit beschränkt, indem wir das Kochen behufs Überführung in die Kaliumsalze der Carbonsäuren in grossen Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes durchführten. Der vollständigen und raschen Umwandlung des Diresorcins und Phloroglucins in die Carbonsäuren kann dies — nebenbei bemerkt — nur förderlich sein.

Die Carbonatlösung wurde im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und hierauf mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Carbonsäuren zum grossen Theile gefällt wurden, zum Theile aber gelöst blieben. Der gefällte Antheil wurde abfiltrirt und gewaschen, der gelöste vermittels Äther der Flüssigkeit entzogen und beide vereinigt durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser zerlegt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde von der Diresorcincarbonsäure abfiltrirt und aus dem Filtrate das Phloroglucin vermittels Äther abgeschieden. Alle mit Äther geschüttelten verdünnten Lösungen wurden nach dem Einengen abermals mit Äther behandelt. Worauf aber ein ganz besonderes Augenmerk zu richten ist, das ist die Beschaffenheit des Äthers. Gewöhnlicher käuflicher Äther liefert merkwürdigerweise neben krystallisirtem Phloroglucin beträchtliche Mengen eines davon ganz verschiedenen Harzes, und zwar aus demselben Handelsproducte, welches bei Anwendung von gereinigtem Äther von diesem Harze nichts, von Phloroglucin aber eine gute Ausbeute gibt. Wir reinigten den Äther, indem wir ihn unter öfterem Umschütteln mit Kalilauge stehen liessen und dann abdestillirten. Dabei schieden sich immer bald mehr, bald weniger Aldehydharz ab, so dass wir geneigt sind, die Bildung jenes Harzes, welche die Ausbeute an Phloroglucin beeinträchtigt, auf die Gegenwart von Aldehyd oder von sonstigen Producten der freiwilligen Oxydation des Äthers zurückzuführen. Durch eigene Versuche, welche gelegentlich weitergeführt werden sollen, ist uns bekannt, dass Phloroglucin eine eminente Fähigkeit besitzt, sich mit aldehyd- oder ketonartigen Verbindungen zu condensiren.

Wir haben aus 150*g* käuflichem Pholroglucin 108*g* und aus 250*g* eines anderen Handelspräparates 195*g* reinen Phloroglucins erhalten.

Dr. O. Margulies zeigt in einer bereits veröffentlichten Arbeit, die er im Einverständnisse mit uns durchgeführt, dass das von ihm dargestellte Hexamethylphloroglucin mit Jodwasserstoffsäure in Isobuttersäure, Kohlensäure und in ein Heptan zerfällt, welchem wahrscheinlich die Constitution

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3)_2$$

zukommt. Wir stellen uns vor, dass das Hexamethylphloroglucin vorerst in Dimethylmalonsäure und symmetrisches Tetramethylaceton zerfallen ist, welches durch die Jodwasserstoffsäure zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reducirt wird, während die Dimethylmalonsäure bei der oberhalb ihres Zersetzungspunktes liegenden Temperatur dem bekannten Zerfalle in CO_2 und Fettsäure unterliegt. Diese Ansicht findet sich in der Abhandlung von Margulies bereits ausgesprochen.

Die Analogie mit dem Zerfalle des Hexachlorphloroglucins in Dichloressigsäure. Kohlendioxyd und symmetrisches Tetrachloraceton ist unverkennbar, wenn auch Zincke und Kegel nicht geneigt sind, eine intermediäre Bildung von Dichlormalonsäure anzunehmen.

Nur weil wir die Untersuchung von Zincke und Kegel in diesem Theile für abgeschlossen ansehen, möchten wir uns erlauben, unsere Meinung über die Bildungsweise des Hexachlorphloroglucins sowie über die Constitution des Trichlorphloroglucins auszusprechen, eine Ansicht, welche in einigen Punkten von der jener Forscher abweicht, in anderen vielleicht geeignet sein könnte, neue, für die Beurtheilung des Trichlorproductes nicht ganz belanglose Versuche anzuregen, ohne dass wir damit unserer Interpretation eine übergrosse Wichtigkeit beimessen wollen.

Man könnte sich die erste Einwirkung des Halogens als eine Addition von 6 Atomen Chlor vorstellen und die Bildung des Trichlorphloroglucins als Folge des Zerfalles eines unbeständigen intermediären Chlorhydrins ansehen.

Phloroglucin — Chlorhydrin — Trichlorphloroglucin

Das Trichlorphloroglucin, welches dann der weiteren Chlorirung verfällt, sollte consequenter Weise ein secundäres Phloroglucinderivat sein. Dagegen scheint die Existenz des Trichlorphloroglucintriacetats zu sprechen. Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass das Trichlorid zu den tautomeren Substanzen gehört, vielleicht sogar in desmotropen Formen auftritt. Es wäre übrigens nicht unmöglich, dass solcher desmotropischer Zustände hier weit mehr als bloss zwei vorkommen könnten.

Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure

von

Edmund Ehrlich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Da das β-Naphtol in alkalischer Lösung durch eine zur Oxydation unzureichende Menge Kaliumhypermanganat theilweise zu *o*-Zimmtcarbonsäure,[1] durch eine grössere Menge desselben Oxydationsmittels aber zu *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure[2] oxydirt werden kann, so war es von Interesse zu untersuchen, ob letztere Säure nicht als secundäres Oxydationsproduct des β-Naphtols aufzufassen sei, welches durch weitere Oxydation der primär aus dem β-Naphtol entstehenden *o*-Zimmtcarbonsäure hervorgeht, wie die Structurformeln der in Rede stehenden Körper schliessen lassen.

```
   CH  CH              CH  COOH             CH  COOH
HC    C    C.OH     HC    C    COOH      HC    C
HC    C    CH       HC    C    CH        HC    C    COOH
   CH  CH              CH  CH               CH  CO
```

β-Naphtol. *o*-Zimmtcarbonsäure. *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure.

Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt. Man erhält nämlich bei der Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure, wenigstens unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie sie bei der Oxydation des β-Naphtols eingehalten wurden, nicht wie

---

[1] E. Ehrlich u. R. Benedikt, Monatshefte für Chemie, 1888, S. 527.

[2] Henriques, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXI, S. 1614.

erwartet wurde *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure, sondern in quantitativ guter Ausbeute *o*-Phtalaldehydsäure.

Lässt man zu einer Lösung von 10 *g* *o*-Zimmtcarbonsäure und 10 *g* Kaliumhydroxyd in 1 *l* Wasser eine 2%ige Permanganatlösung unter beständigem Rühren zutropfen, so erfolgt bald Abscheidung von Manganhyperoxyd. Man bringt von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Reactionsflüssigkeit auf Filtrirpapier und beobachtet, ob die um den braunen Fleck von Manganhyperoxyd sich bildende Zone eine röthliche Farbe zeigt, ein Anzeichen, dass das Permanganat nicht mehr rasch reducirt wird. Dieser Zeitpunkt tritt ein, wenn ungefähr 18 *g* Kaliumpermanganat in Wirksamkeit getreten sind, entsprechend circa 80% der für die Bildung der *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure berechneten Menge.

Nach kurzem Stehen wurde das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert. Die saure Flüssigkeit, deren Volumen über drei Liter betrug, wurde durch Eindampfen auf ungefähr einen halben Liter gebracht, wobei sich harzige Verunreinigungen abschieden; sie wurden abfiltrirt und das schwach gelbe Filtrat bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit Alkohol mehrmals extrahirt. Nach dem Vertreiben des Alkohols der vereinigten Auszüge hinterbleibt ein gelber Syrup, der längere Zeit mit dem Glasstabe umgerührt, endlich rasch zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt.

Die Masse schmilzt, unter Wasser erwärmt, sehr bald zu einem Öle, welches sich aber in mehr heissem Wasser fast vollständig unter Hinterlassung eines harzigen Rückstandes löst. Die vom Harz abfiltrirte, klare, heisse Lösung scheidet beim Abkühlen ein Öl ab, von dem man abgiesst, worauf man die Lösung im Vacuum krystallisiren lässt. Man erhält so schöne, weisse Krystallaggregate, welche unter heissem Wasser schmelzen, sich dann lösen und demselben eine stark saure Reaction verleihen.

Das eben erwähnte Öl ist gleichfalls zum Krystallisiren zu bringen und besteht der Hauptmasse nach aus derselben Säure, deren Krystallisation jedoch durch geringe Verunreinigungen verzögert wird.

Die Ausbeute an roher Säure ist eine sehr gute und beträgt circa 50% der angewendeten *o*-Zimmtcarbonsäure.

Die wässerige Lösung der krystallisirten Säure gibt mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nach gelindem Erwärmen eine reichliche, in der Wärme ölige, dann krystallinisch erstarrende Ausscheidung einer Phenylhydrazinverbindung, welche sich in Alkalien nicht löst.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3$
C	63·83	64·0
H	4·03	4·0

Bedenkt man nun, dass Zimmtsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, Bleisuperoxyd und ebenso mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht in Benzaldehyd, Nitrozimmtsäure ebenso leicht in Nitrobenzaldehyd [1] übergeführt werden kann, so ergibt sich in Hinsicht auf die empirische Formel $C_8H_6O_3$ der Schluss fast von selbst, dass die vorliegende Säure eine Phtalaldehydsäure sei.

Der Oxydationsvorgang verläuft daher nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH=CH.COOH\end{cases}+O_4=C_6H_4\begin{cases}COOH\\COH\end{cases}+2CO_2+H_2O$$

In der That zeigt die Säure alle Eigenschaften, welche der *o*-Phtalaldehydsäure von Racine, [2] sowie von Colson und Gautier [3] zugeschrieben werden.

Sie reducirt schwach ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 98—99° (Racine 97°).

Die Phenylhydrazinverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107—108° übereinstimmend mit der Angabe von Henriques, [4] also ebenfalls etwas höher als 105°, welche Schmelztemperatur Racine angibt. Die Ver-

[1] Friedländer u. Henriques, Ber. d. deutsch. ch. Ges. XIV. 2803.

[2] Annalen der Chemie, 239, S. 84.

[3] Compt. rend. 102. 689.

[4] Berichte d. deutsch. ch. Ges. XXI, S. 1614.

bindung löst sich, wie schon erwähnt, auch in kochenden Alkalien nicht.

Beim Vermischen der wässerigen Lösungen der Säure und salzsaurem Hydroxylamin entsteht nach kurzer Zeit ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag des entsprechenden Aldoxims, conform der Angabe Racine's.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnte keine *o*-Zimmtcarbonsäure synthetisch gewonnen werden, sondern bloss die von Racine beschriebene, bei 63—64° schmelzende Acetylverbindung.

Es dürfte eben hier, wie bei der analogen Terephtalaldehydsäure die Säure selbst weniger reactionsfähig sein, als die Ester derselben.

Es war nun nach dem Verhalten der *o*-Zimmtcarbonsäure bei der Oxydation zu vermuthen, dass bei der Oxydation des β-Naphtols auch Phtalaldehydsäure entstehen werde; es gelang mir aber nicht, die Säure vermittelst ihres charakteristischen Phenylhydrazinderivates unter den Oxydationsproducten des β-Naphtols nachzuweisen.

Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung

von

M. Gläser und **Th. Morawski.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Bei einem Versuche der Oxydation des Glycerins mit Bleihyperoxyd unter Mitwirkung von Ätzkali in wässeriger Lösung beobachteten wir eine schon bei gelindem Erwärmen eintretende, reichliche Gasentwicklung. Das in diesem Falle entstehende Gas brennt mit nicht leuchtender Flamme und wurde, wie später eingehend gezeigt werden soll, als Wasserstoff erkannt. Diese auffallende Erscheinung des Auftretens von freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Bleihyperoxyd gab Veranlassung, die erwähnte Reaction genauer zu verfolgen und auch zu versuchen, ob nicht andere organische Substanzen unter gleichen Umständen ebenfalls Wasserstoffgas abgeben. Wir haben vorläufig die diesbezüglichen Versuche mit Glycerin und Äthylenalkohol zum Abschlusse gebracht und erlauben uns im Nachfolgenden über diesen Gegenstand zu berichten.

Glycerin.

Wenn man in einem Kolben circa 2*g* Glycerin in 100*cm*³ Wasser löst, 5—10*g* Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzufügt, dann 25*g* Bleihyperoxyd einträgt und hierauf langsam mit einer kleinen Gasflamme erwärmt, so beobachtet man bald eine deutliche Gasentwicklung, welche sehr lange anhält und auch noch nicht zum Abschlusse gelangt ist, wenn der Kolbeninhalt bereits zu kochen beginnt. Es bedarf vielstündigen Erhitzens, damit die Gasentwicklung gänzlich aufhört.

Dieser Umstand erschwert die quantitative Durchführung des Versuches und insbesonders das Aufsammeln des Gases, um aus seiner Menge auf das Reactionsverhältniss schliessen zu können. Wir wandten daher das Hauptaugenmerk darauf, die in der Flüssigkeit enthaltenen Umwandlungsproducte kennen zu lernen und, wo möglich, quantitativ zu ermitteln. Um übrigens auch bezüglich des Wasserstoffgases bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt:

1. 2·3914 *g* Glycerin von 73·5% Gehalt = 1·7577 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* Bleihyperoxyd, 20 *g* Ätzkali und 100 *cm*³ Wasser 370 *cm*³ Gas von 24° C und bei 738 *mm* Druck, welches in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen wurde; entstünde auf 1 Molekül Glycerin 1 Molekül freier Wasserstoff, so hätten sich 425 *cm*³ Wasserstoff von 0° C und bei 760 *mm* Druck bilden müssen. Somit wurden also circa 75% der theoretischen Menge erhalten. Die Wasserstoffentwicklung ging aber noch langsam weiter; der Versuch musste jedoch unterbrochen werden, weil der Kolbeninhalt in Folge des Verdampfens von Wasser zu concentrirt wurde.

2. 2·3473 *g* Glycerin von 71·6% Gehalt = 1·6816 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* PbO_2 und 15 *g* KOH 370 *cm*³ Gas von 24° C und 740 *mm* Druck; theoretisch 408 *cm*³ Wasserstoff von 0° C und 760 *mm*, also nahezu 80%. Um nachzuweisen, dass das in den vorhergehenden Versuchen entstandene Gas wirklich Wasserstoff sei, wurde dasselbe in grösserer Menge hergestellt und die folgengen Untersuchungen durchgeführt:

1. Bei der Elementaranalyse wurde nur eine minimale Gewichtszunahme des Kaliapparates constatirt; es wurde bei der Verbrennung von etwa 500 *cm*³ des Gases 0·3888 *g* Wasser und 0·0041 *g* Kohlensäure gefunden.

2. Das in einem Glasballon eingeschlossene Gas wog bei 21° C und 735·5 *mm* Barometerstand 0·2900 *g* weniger als ein gleich grosses Volumen Luft; das Volumen betrug 283 *cm*³. Bei reinem Wasserstoffgas berechnet sich für dieses Luftquantum eine Gewichtsdifferenz von 0·2982 *g*, was mit obiger Zahl gut übereinstimmt.

3. Wurde das Gas über eine gewogene Menge von glühendem Kupferoxyd geleitet. 17·4303 *g* CuO verloren hiebei

0·2127 *g* O, und betrug die Gewichtszunahme des vorgelegten Chlorcalciumrohres 0·2454 *g* H_2O, entsprechend 0·2181 *g* O. Somit wurde der Sauerstoff des Kupferoxyds ausschliesslich in Wasser umgewandelt, und war das Gas demnach Wasserstoff.

Um die Untersuchung der in der Flüssigkeit gebildeten Zersetzungsprodukte nach möglichst zum Abschlusse gebrachter Reaction vornehmen zu können, wurden die Kolben im kochenden Wasserbade tagelang erhitzt, wobei sich das Bleihyperoxyd in eine miniumroth gefärbte Reductionsmasse verwandelte. Von diesem Rückstande abfiltirt, ist die Flüssigkeit kaum geblich gefärbt, enthält nur geringe Mengen von Bleioxyd in Lösung und noch viel freies Alkali, dessen Menge wiederholt bestimmt wurde. Die eingehende Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab, dass aus dem Glycerin neben Wasserstoff hauptsächlich Ameisensäure entstanden ist.

Die Ameisensäure wurde vorerst durch die charakteristischen qualitativen Reactionen erkannt, dann aber noch durch Darstellung und Analyse geeigneter Salze, besonders des in schönen Nadeln krystallisirenden, schwerlöslichen Bleisalzes, bestimmt nachgewiesen.

Natriumsalz 1·0314 *g* lieferte bei der Analyse 0·8077 *g* Na_2CO_3,
Baryumsalz 0·3457 „ „ „ „ „ 0·3530 „ Ba SO_4,
Bleisalz 0·3132 „ „ „ „ „ 0·3187 „ Pb SO_4.

Gefunden	Berechnet
33·98% Na	33·82% Na
60·04 „ Ba	60·35 „ Ba
69·50 „ Pb	69·69 „ Pb

Nach erfolgtem qualitativen Nachweise wurde zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure geschritten. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit syrupförmiger Phosphorsäure übersättigt, und die Ameisensäure durch Abdestilliren quantitativ ausgetrieben. Das Destillat wurde mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

Hiebei wurden folgende Resultate erhalten:

2·3245 *g* Glycerin von 71·64% Gehalt = 1·6653 *g* reines Glycerin brauchten zur Absättigung der in das Destillat überge-

gangenen Ameisensäure 50·5 cm^3 norm. Na OH, entsprechend 2·323 g Ameisensäure. Unter der Voraussetzung, dass der ganze Kohlenstoff des Glycerins in Ameisensäure übergeht, sich somit 3 Moleküle hievon bilden, hätten aus 1·6653 g Glycerin 2·4979 g Ameisensäure entstehen sollen; es wurde also in obigem Versuche 92·99% der theoretischen Menge gefunden.

Da wir uns überzeugten, dass die von Wasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung des Bleihyperoxyds auf Glycerin in mit Ätzkali oder Ätznatron alkalisch gemachter Lösung ebenso bei Gegenwart von Kalk als Base stattfindet, so bedienten wir uns auch des letzteren, um den quantitativen Verlauf der Reaction besser verfolgen zu können, in folgender Weise:[1]

1. 5 g Glycerin von 71·64% Gehalt = 3·7833 g reines Glycerin wurden mit 150 cm^3 Wasser, 10 g frisch gelöschtem gebrannten Kalk und 25 g Bleihyperoxyd zunächst einige Stunden über freiem Feuer und hierauf noch 2 Tage lang im kochenden Wasserbade erhitzt. In die filtrirte Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet und, nachdem zum Zwecke der Zersetzung des gebildeten Bicarbonates durch einige Zeit erhitzt worden war, abermals eine Filtration vorgenommen; das hiebei erhaltene Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und auf diese Art 7·778 g Kalksalz bei 110° C. getrocknet erhalten. Wäre alles Glycerin in Ameisensäure übergegangen, so hätten 8·0189 g ameisensaurer Kalk entstehen müssen; sonach haben sich 96·99% der theoretischen Menge gebildet.

Dass der gewogene Abdampfrückstand ameisensaurer Kalk ist, zeigt die folgende Bestimmung:

0·8888 g Substanz lieferten 0·9174 g Ca SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(HCO_2)_2$
Ca	30·35%	30·77%

[1] H. Kiliani erhielt bei der Oxydation des Glycerins mit Silberoxyd bei Gegenwart von Kalkhydrat neben Ameisensäure grössere Mengen von Glycolsäure; eine hiebei auftretende Gasentwicklung wird nicht erwähnt. (Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 2415.)

2. 2·9235*g* Glycerin von 71·64% Gehalt = 2·0932*g* reines Glycerin wurden so wie früher mit 100 *cm*³ Wasser, 25*g* Bleihyperoxyd und 10*g* gelöschtem Kalk erhitzt und als Abdampfrückstand 4·3401*g* ameisensaurer Kalk erhalten, was 97·83% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Aus 0·5625*g* des Kalksalzes wurden 0·5825g $CaSO_4$ erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(HCO_2)_2$
Ca	30·46%	30·77%

Nach den angeführten Beobachtungen ist also anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Glycerin in alkalischer Lösung folgender Process verläuft:

$$C_3H_8O_3 + O_3 = H_2 + 3\,CH_2O_2$$

Findet auch dieser Process nicht vollkommen quantitativ statt, so sind doch die durch Nebenprocesse zersetzten Glycerinmengen höchst unbedeutend, und können wir uns den wichtigsten wenn nicht alleinigen Vorgang auch folgendermassen denken:

$$\begin{array}{llll} H - CH.OH & O & & H.COOH \\ \quad\;\; | & & & \\ \quad\;\; CH.OH & + O & = H_2 + & H.COOH \\ \quad\;\; | & & & \\ H - CH.OH & O & & H.COOH \end{array}$$

Äthylenalkohol.

Beim Erwärmen von Äthylenalkohol mit Bleihyperoxyd und Ätzkali unter Zusatz von Wasser findet eine Gasentwicklung statt, welche noch lebhafter ist, als die bei Glycerin beobachtete. Als wichtigstes Umwandlungsproduct des Äthylenalkohols wurde wieder Ameisensäure gefunden; Kohlensäure konnte nur in minimaler Menge entstanden sein, Oxalsäure findet sich hier ebenso wenig wie beim Glycerin.

Um auch hier die quantitativen Reactionsverhältnisse festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt, wobei ein durch Elementaranalyse als chemisch rein erkannter Äthylenalkohol zur Verwendung kam:

2·9990 *g* Äthylenalkohol wurden mit 10 *g* Ätzkali, 50 *g* Bleihyperoxyd und 100 cm^3 Wasser in einem Kolben allmälig bis zum Kochen erwärmt und — solange es anging — das entweichende Gas gesammelt. Nach vierstündigem Erhitzen war die Gasentwicklung schwach, aber nicht ganz zu Ende. Es wurden 733 cm^3 Gas von 24° C und 740 *mm* Druck (entsprechend 636·4 cm^3 von 0° C und 760 *mm* Druck) gesammelt; wenn auf 1 Molekül Äthylenalkohol sich 1 Molekül Wasserstoff bildet, so würden aus obiger Menge 1079 cm^3 Wasserstoff entstehen.

Somit wurden also nahezu 59% der theoretischen Menge erhalten.

Die Flüssigkeit wurde dann noch zwei Tage lang am Wasserbade erwärmt und ebenso wie beim Glycerin untersucht.

Von der auf $^1/_4$ Liter gebrachten filtrirten Flüssigkeit wurden 100 cm^3 mit Phosphorsäure übersättigt, und die darin enthaltene Ameisensäure abdestillirt. Zur Neutralisation des Destillates waren 33 cm^3 Normalnatronlauge nöthig, welche 3·795 *g* Ameisensäure entsprechen.

Würde der gesammte Kohlenstoff des Äthylenalkohols in Ameisensäure übergegangen sein, in welchem Falle aus 1 Molekül des Äthylenalkohols 2 Moleküle Ameisensäure entstehen, so hätten 4·4500 *g* Ameisensäure erhalten werden müssen. Es ist also 85·3% der theoretischen Ausbeute gefunden worden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·1027 g Glycol mit 15 *g* Ätzkali, 40 *g* Bleihyperoxyd und 150 cm^3 Wasser zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, jedoch auch keine höhere Ausbeute an Ameisensäure erzielt. Es wurden nämlich 84·7% der berechneten Menge gefunden, da 57·5 cm^3 Normalnatronlauge zur Absättigung des Destillates erforderlich waren.

Das genau neutralisirte Destillat wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und durch Umsetzung mit Bleiacetat hieraus das Bleisalz dargestellt, welches in glänzenden Nadeln auskrystallisirte.

1·5247 g desselben lieferten bei der Analyse 1·5569 *g* $PbSO_4$, entsprechend 69·75% Pb; ameisensaures Blei fordert 69·69% Pb.

Entschieden verläuft der Process der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Äthylenalkohol in alkalischer Lösung langsamer

als bei Glycerin; die lebhaftere Gasentwicklung ist nur darauf zurückzuführen, dass sich hier überhaupt relativ mehr Wasserstoff bildet als beim Glycerin. Insbesondere überzeugten wir uns, dass hier auch Kalk langsamer wirkt als Ätzkali, denn nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade waren noch kleine Mengen unveränderten Glycols nachweisbar.

Der Hauptvorgang beim Äthylenalkohol scheint aber demjenigen, der beim Glycerin stattfindet, ganz analog zu sein, entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_6O_2 + O_2 = H_2 + 2\,CH_2O_2$$

oder

$$\begin{array}{l} H - CH\cdot OH \\ \quad\ \ | \\ H - CH\cdot OH \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \\ O \end{array} = H_2 + \begin{array}{l} H\cdot COOH \\ \\ H\cdot COOH \end{array}$$

Andere organische Substanzen wurden in den Kreis dieser Untersuchung bisher nur insoferne einbezogen, als durch einfache Versuche geprüft wurde, ob dieselben unter den erwähnten Umständen auch freien Wasserstoff abgeben. Es zeigte sich, dass dies bei folgenden Substanzen thatsächlich der Fall ist:

Erythrit, Mannit, Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Inulin und Gummi arabicum. Wir behalten uns vor, die hiebei stattfindenden Vorgänge einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Studie über Azo- und Azoxytoluole

von

Prof. J. V. Janovsky in Reichenberg.

(II. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1889.)

In der ersten Arbeit über das Paraazotoluol und seine Derivate[1] habe ich die Stellungsfrage der Bromsubstitutionsproducte des *p*-Azotoluols besprochen und nachgewiesen, dass durch directe Einwirkung von Brom auf *p*-Azotoluol zwei Bromide entstehen, von denen das bei 138·5° schmelzende ein Orthobromparaazotoluol, das bei 128° C. schmelzende ein Metabromparaazotoluol ist. Die Stellungsfrage war insoferne leichter zu lösen als ja die Bromproducte leicht in Sulfosäuren überführt werden können, welche letztere beim Abbau mit Zinn und Salzsäure in eine Toluidinsulfosäure und in ein Toluidin zerfallen, somit mit Alkalien leicht getrennt werden können.

Wesentlich schwieriger stellt sich die Aufgabe bei den Nitroazotoluolen, da sich das Mononitroazotoluol in Toluidin und ein Toluilendiamin spaltet; das Dinitroazotoluol kann, wenn die Nitrogruppen vertheilt sind, je nachdem, ob es symmetrisch oder asymmetrisch ist, ein oder zwei Toluilendiamine geben, wenn es aber beide Nitrogruppen in einem Kerne enthält, ein Toluidin und ein Triamidotoluol; letztere Verbindungen müssen auch bei den Tri- und Tetranitroazotoluolen entstehen. Da bis jetzt kein Triamidotoluol bekannt ist, so muss die Stellung derselben, also auch der Trinitroazotoluole nur durch synthetische Versuche bestimmt werden.

---

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCVIII, S. 612 u. ff.

Aber auch von den Toluilendiaminen, welche sechs Isomeren haben, ist eigentlich genau und den Reactionen nach nur das asymmetrische Orthoparatoluilendiamin (1, 2, 4), welches die Amidogruppen in der Metastellung hat und durch Reduction des technischen Dinitrotoluols erhalten wird, studirt.

Einestheils wurde die Stellungsfrage dadurch vereinfacht, dass ich vom Paranitrotoluol, also auch Paraazotoluol ausging und die Stellung der Methylgruppe zur $-N=N=$ Gruppe gegeben war.

Mononitroazotoluol.

Das Mononitroderivat des Paraazotoluols ($C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$) erhielt ich durch Nitriren des Azotoluols mit einer Salpetersäure von 1·45 — besser wirkt noch eine schwächere Saure 1·43, welche in der fünffachen Menge des zu nitrirenden Körpers angewendet wird. Die Temperatur darf 30° C. nicht übersteigen, da sonst leicht Dinitroazotoluol (Schmp. 114° C.) entsteht. Die aus Alkohol krystallisirende Verbindung, die ich kurz in der oben citirten Abhandlung beschrieb, und die Hofrath von Zepharovich[1] gemessen hat, ist orangeroth; die Krystalle sind asymmetrisch und zeigen eine Combination $a = (100) \infty \bar{P} \infty$ $b = (010) \infty \breve{P} \infty$, $c = (001)\, 0\, P$.

Die Winkelmessungen ergaben Axenwinkel

$$\begin{cases} \alpha = (cb) = 118^\circ\ 45^1/_2{}' \\ \beta = (ca) = 116^\circ\ 1' \\ \gamma = (ab) = \ \ 55^\circ\ 7^1/_2{}'. \end{cases}$$

Die Krystalle sind sehr klein und nicht gut ausgebildet.

Unter Alkohol schmelzen dieselben beim Erwärmen zu einem braunen Öl, welches sehr schwierig erstarrt. Petroleumäther und Äther, wie auch Aceton lösen das Mononitroazotoluol leicht. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist = 80° C.

Reducirt man das Mononitroazotoluol mit Zinn und Salzsäure, so färbt es sich vorübergehend dunkelrothbraun und löst sich dann langsam beim Kochen auf.

---

[1] Die Krystallformen einiger organischen Verbindungen, Zeitsch. f. Kryst. XV, 2 u. 3, Leipzig 1889.

Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff resultirt ein Gemisch zweier Hydrochlorate, die sehr verschieden löslich sind und durch Wasser getrennt werden können; das in kaltem Wasser schwer lösliche Hydrochlorat krystallisirt in weissen Blättern, hat den Schmelzpunkt 230° C. und wurde mit Natronlauge in die Base zerlegt.

Die Base ist blättrig, schmilzt bei 43—44° C. ihr Acetylderivat bei 147° C. und ist somit *p*=Toluidin.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche Hydrochlorat wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, die durch Natronlauge ausgeschiedene Base die gefärbt war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und vorsichtig erhitzt. Der Schmelzpunkt der im Kolbenhalse erstarrten Base betrug 86° C.

Die Analyse des salzsauren Salzes wurde auf den Chlorgehalt beschränkt, da ja doch nur in dem Falle beim Abbau ein Toluilendiamin entstehen konnte; die Chlorbestimmung ergab 36·43% Cl. was für ein Hydrochlorat eines Toluilendiamins spricht. (Berechnet 36·34.)

Da die Reactionen der Toluilendiamine mit Ausnahme des käuflichen Orthoamidoparatoluidins ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$ welche aus gewöhnlichem asymmetrischen Dinitrotoluol (Schmp. 71° C.) entsteht,[1] so gut wie ungekannt sind, habe ich gemeinschaftlich mit meinem Asistenten Herrn K. Reimann vorerst das zweite Toluilendiamin, welches aus Paratoluidin gebildet wird und die Stellung $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ besitzt nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg[2] dargestellt.

Es wurde Paratoluidin mit Eisessig in das Acetylderivat überführt und das Acetylparatoluidin in concentrirter Salpetersäure nitrirt; das Nitroproduct, welches der Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \ (1) \\ NO_2 \ (3) \\ NH.C_2H_3O \ (4) \end{cases}$$

[1] Dasselbe heisst auch α-Toluilendiamin Ann. 130, S. 242, Ann. 158, S. 350.

[2] Annal. d. Chem. 158, S. 351, weitere Untersuchungen s. Ladenburg, Berl. Ber. 9, S. 220; 10, S. 1123; 11, S. 590 u. ff.

entspricht, überführten wir mit alkoholischem Kali in das Metanitroparatoluidin (dessen Schmp. = 114° C.) und gewannen durch Abbau mit Zinn und Salzsäure das Meta- paratoluilendiamin, dessen Schmelzpunkt 88° C. ist.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1. \\ NH_2 & 3. \\ NH_2 & 4. \end{cases}$$

Die aus dem Hydrochlorat abgeschiedene Base verfärbt sich leicht dunkelroth.

Behufs Vergleiches der Reactionen haben wir Lösungen von Toluilenhydrochloraten der Stellung 1, 2—4 und 1, 3—4 verglichen, weil ja nur diese beim Abbau resultiren können. Analytische Reactionen der Toluilendiamine aus *p*-Toluidin.

CH_3 (1), NH_2 (2), NH_2 (4) = α $\qquad$ CH_3 (1), NH_2 (3), NH_2 (4) = β

In der neutralen oder schwach saueren Lösung der Hydrochlorate erzeugt

	α-Toluilendiamin	β-Toluilendiamin.
Ferrichlorid	Keine Änderung nach längerem Stehen Orange	sofort Bordeauxroth.[1]
Kaliumbichromat	eine gelbbraun Färbung	rothbrauner Niederschlag.
Kaliumferridcyanid	olivengrüne krystallinische Blättchen	eine dunkelrothe Färbung.
Bromwasser	einen gelblich weissen Niederschlag.	braune Flocken und eine fuchsinrothe Lösung.
Platinchlorid	gelbbraune Lösung	ein rothbrauner Niederschlag.
Goldchlorid	ein brauner Niederschlag	rothe Lösung mit Blaustich und einen Goldspiegel in der Kälte.
Kaliumnitrit	bei sehr verdünnter Lösung eine goldbraune Färbung, bei concentrirterer einen braunen Niederschlag	keine Färbung nur einer lachsfarbigen Niederschlag.
Chlorkalklösung	zuerst rothbraun dann einen hell braun-gelblichen Niederschlag.	dunkelroth, dann eine oliven farbenen Niederschlag.

[1] Krystalle, ähnlich wie bei Orthophenylendiamin entstehen nicht.

Von diesen Reactionen sind die mit Natrium oder Kaliumnitrit genau studirt und entstehen durch Einwirkung von Natriumnitrit auf α-Toluilendiamin ein dem Vesuvin ähnlicher Körper — durch Einwirkung auf β-Toluilendiamin Azimidotoluol[1] von der Formel $C_6H_3(CH_3)\langle N_2 \rangle NH$.

Die andern sehr charakteristischen Reactionen, welche oben angeführt, konnte ich in der Literatur nicht finden und glaube sie veröffentlichen zu sollen, da ja beim Abbau von Azofarben oft Toluilendiamine entstehen, und eine oder die andere Reaction selbst bei Gegenwart anderer Körper Aufschluss über die Stellung geben kann.

Ich erwähnte, dass beim Abbau des Mononitroazotoluols ausser Paratoluidin, noch ein Toluilendiamin entsteht; dieses letztere gibt genau dieselben Reactionen wie β-Toluilendiamin und ist die Structur des Mononitroazotoluols (vom Schmp. 80° C.)

$$CH_3\langle C_6H_4 \rangle N = N\langle C_6H_3(NO_2) \rangle CH_3$$

da es beim Abbau in

$$C_6H_4(CH_3)(NH_2) \quad \text{und} \quad C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH_2)$$

zerfällt.

Durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür in alkoholischer Lösung, oder aber Amonhydrosulfid wird es in ein blassgelbes Amidoderivat reducirt, das mit Salzsäure nicht verfärbt wird und ein schwer lösliches Hydrochlorat liefert.[2]

Mit alkalischem Zinnchlorür färbt es sich schwarzviolett, die alkalische Lösung liefert beim Durchleiten von Kohlensäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der in Alkalien mit dunkel-

[1] Siehe Ladenburg, Bericht der d. chem. Gesellschaft 9, S. 220.

[2] Dasselbe ist ähnlich dem Amidoorthoazotoluol, welches ein fast farbloser Hydrochlorat liefert.

violetter Farbe löslich ist und sich ähnlich verhält wie die aus Azobenzol von mir dargestellten Azonitrolsäuren.[1]

Die Löslichkeit in Älkalien und Fällbarkeit mit Säuren spricht für eine ähnliche Constitution. Versuche über diese eigenthümlichen Reductionsproducte wie über das Orthoamidoparaazotoluol sind eben im Gange.

Dinitroazotoluol.

Das Dinitroazotoluol welches bei directer Nitrirung von Paraazotoluol mit 1·51 Salpetersäure, wie auch bei der Nitrirung von Mononitroazotoluol entsteht, liefert bei der Reduction mit alkoholischem Zinnchlorur ein Diamidoderivat das intensiv gelb gefärbt ist und gelb färbt; das Hydrochlorat desselben ist blassgelb in der Lösung und zeigt gar keine Ähnlichkeit mit dem Chrysoidinen, noch mit den analog zusammengesetzten Diamidoazotoluolen, welche unter ähnlichen Verhältnissen wie die Chrysoidine entstehen.[2] Das dem Chrysoidin entsprechende asymmetrische Diamidoazotoluol, welches aus Diazotoluolnitrat und α-Diamidotoluol gebildet wird, gibt wie alle Chrysoidine ein rothes Hydrochlorat.

Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Dinitroazotoluol nur Toluilendiaminhydrochlorat und zwar nach den charakteristischen Reactionen mit Ferrichlorid und Kaliumnitrit und dem Schmelzpunkt von 88·5° C. Metaparatoluilendiamin

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \; 1 \\ NH_2 \; 3 \\ NH_2 \; 4. \end{cases}$$

Das Dinitroazotoluol vom Schmelzpunkt 114° C. ist somit ein symmetrisches Product, dessen Structurformel

$$\begin{array}{c} \quad NO_2 \qquad\qquad NO_2 \\ CH_3\langle\;\;\rangle N = N\langle\;\;\rangle CH_3 \end{array}$$

oder aber

[1] Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, Bd. XCI, S. 207 u. ff.

[2] Siehe „Studie über Azotoluole“, diese Berichte 1888, S. 620.

[3] Hoffmann, Bericht der d. chem. Gesellschaft, 10, S. 218.

$$CH_3\langle\rangle N = N\langle\rangle CH_3$$ (mit NO_2 an beiden Ringen)

ist.

Abbau der Trinitroazotoluole.

Der Abbau der von mir a. a. O. beschriebenen Trinitroderivate des Paraazotoluols erschien mir desshalb wichtig, weil derselbe zu noch ungekannten Triamidotoluolen führen müsste, deren Stellung aus der Entstehungsweise gegeben war.

Das bei 138° C. schmelzende, in wolligen, gelben Nadeln krystallisirende Product, wie auch das bei 189° schmelzende[1] asymmetrisch krystallisirende Trinitroazotoluol, liefern dieselben Reductionsproducte mit Zinnchlorür und Salzsäure. In dem Falle ist es besser, die berechnete Menge Zinnchlorür mit rauchender Salzsäure zu einem Brei anzurühren und das Nitroproduct in den Brei einzurühren. Zinn und Salzsäure greifen schwerer an.

Die Reductionproducte konnten dadurch getrennt werden, dass beide Basen, von denen eine ein Diamin, die andere ein Triamin war, mit verdünnter Schwefelsäure in Sulfate überführt wurden und das leicht lösliche Triaminsulfat vom schwerer löslichen Diaminsulfat mit Alkohol abgeschieden wurde. Das Toluilendiamin 1, 3, 4 und dieses musste ja hiebei entstehen, weil beide Trinitroproducte aus Dinitroazotoluol gebildet werden, liefert ein Sulfat, das mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt werden kann (s. Beilstein u. Kuhlberg a. a. O.).

Das schwer lösliche Sulfat gibt mit Tcrichlorid die rothe Färbung und erwies sich überhaupt mit allen Reactionen als Toluilendiamin = 1, 3, 4.

Das Triamidotoluol dessen Hydrochlorat bei der Analyse 43·40 Chlor gab (statt 43·25 theoretisch) ist fest, verfärbt sich leicht an der Luft und krystallisirt in Blättern. Sein Hydrochlorat in röthlichen langen Nadeln, die in Wassser sehr leicht löslich sind.

---

[1] Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, 1888, S. 6.

Es gibt höchst charakteristische Reactionen:

Mit Ferrichlorid bleibt es in verdünnter Lösung ungefärbt, nach einiger Zeit wird es schwach braunroth.

Kaliumbichromat färbt olivenbraun.

Chlorkalk zuerst rosa, dann entsteht ein brauner Niederschlag.

Kaliumnitrit färbt sehr verdünnte Lösungen rosaroth, concentrirte geben eine schwarzbraune Fällung, Schwefelsäure; die mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, erzeugt eine stahlblaue Färbung.[1]

Nähere Angaben behalte ich mir vor, bis ich eine grössere Partie des Materials verschafft habe.

Folgerungen aus vorliegenden Versuchen auf die Stellung der Trinitroazokrper und des Triamidotoluols.

Das Mononitroderivat hat die Constitution:

NO_2

$CH_3\langle\;\rangle N = N\langle\;\rangle CH_3$

da es beim Abbau

NH_2

$CH_3\langle\;1\;3\;4\;\rangle NH_2$

liefert, das daraus entstehende Dinitroderivat

NO_2 NO_2

$CH_3\langle\;\rangle N = N\langle\;\rangle CH_3$

oder

NO_2

$CH_3\langle\;\rangle N = N\langle\;\rangle CH_3$

NO_2

weil es ebenfalls nur

NH_2

$CH_3\langle\;\rangle NH_2$

gibt.

---

[1] Letztere Reaction ist der des α-Triamidobenzols 1—2, 3, 4. (CH_3 in 1) ähnlich.

Da nun beide aus dem Dinitroazotoluol entstehende Trinitroazotoluole-Metaparatoluilendiamin und nur ein Triamidotoluol liefern, so kann die Structur derselben nur auf einer Ortsisomerie beruhen, die durch die Formeln

$$\overset{NO_2}{CH_3C_6H_3}-N=N-\overset{NO_2\,NO_2}{C_6H_2CH_3}$$

oder

$$\overset{NO_2}{CH_3C_6H_3}-N=N-\underset{NO_2\,NO_2}{C_6H_2CH_3}$$

ausgedrückt werden kann.

Keinesfalls aber kann die Stellung eine solche sein, dass die zwei Nitrogruppen im zweiten Kerne in der Meta- oder Parastellung stehen, da beim Abbau neben einem Toluilendiamin nur ein Triamidotoluol resultirt.

Das Triamidotoluol hat somit die Formel

$$C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NH_2)(NH_2)$$

Diese Formel ist insofern wahrscheinlich und begründet, weil dieses Triamidotoluol kein Eurhodin liefert, was doch der Fall wäre, wenn die Nitro-, respective Amidogruppen in der Stellung 1, 2, 4 stünden.

Ausserdem gibt das Triamidotoluol mit Schwefelsäure, der man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, eine blaue Färbung, ähnlich der, welche beim benachbarten Triamidobenzol entsteht.[1]

---

[1] Siehe Salkowsky, Ann. Chemie, 163, S. 23.

Azoxytoluole.

In einer vorläufigen Mittheilung, welche in den Berliner Berichten der d. chem. Gesellschaft (1889, Heft 1, S. 40) und einer kurzen Abhandlung ebendaselbst (Heft 8, S. 1172) erschienen, habe ich angegeben, dass aus dem Paranitrotoluol zwei isomere Azoxytoluole bei der Reduction resultiren. Dieselben wurden auch in der vorigen Abhandlung („Studie über Azotoluole" Berichte der kais. Akademie 1888, Bd. XCVII, S, 615) kurz beschrieben, und habe ich die Vermuthung dort ausgesprochen, dass eine eigene Art von Isomerie vorliegen muss, falls der Abbau der Verbindungen wie auch die Bestimmung des Moleculargewichtes ergeben, dass keine Umlagerung stattgefunden und auch kein Polymeriefall vorliegt. Betrachten wir nach unserer heutigen Auffassung den Entstehungsprocess des Azoxytoluols, so kann das Paranitrotoluol nur auf folgende Art reagiren

$$C_6H_4\left\langle {CH_3 \atop NO_2} \right. \quad \left. {CH_3 \atop NO_2} \right\rangle C_6H_4 + 3H_2 = C_6H_4\left\langle {CH_3 \atop N} \right. \overset{}{\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-}} \left. {CH_3 \atop N} \right\rangle C_6H_4 + 3aq.$$

Aus der Gleichung geht auch hervor, dass die Structur eine symmetrische sein muss, falls keine Umlagerung bei der Reduction stattfindet. Nun entstehen aber zwei wohl charakteristische Verbindungen, deren Isomerie durch diese Formel nicht ausgedrückt werden kann.

Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol (siehe Bericht der kais. Akademie, Bd. XCVII, S. 615) habe ich mit α-Azoxytoluol, das bei 75° C. schmelzende als β-Azoxytoluol bezeichnet.

Die neueren Messungen, welche Hofrath v. Zepharovich mir zur Verfügung stellte, wofür ich ihm hier nochmals meinen besonderen Dank ausspreche, ergaben folgendes Resultat.

β-Azoxytoluol, monosymmetrisch

$a = (100)\ \infty P \infty$	$ar = 54°\ 51'$
$r = (101) - P \infty$	$ar' = 56\ \ 21$
$r' = (\bar{1}01)\ P \infty$	$rr' = 68\ \ 51$

α-Azoxytoluol, monosymmetrisch

$$a : b : c = 1 \cdot 4971 : 1 : 1 \cdot 0196$$
$$\beta = 75° \; 30'$$

$c = (001)\, oP$	$ca = 75° \; 30'$
$a = (100)\, \infty \bar{P} \infty$	$pa = 55° \; 26'$
$p = (110)\, \infty P$	$pc = 81° \; 47'$
$\pi = (120)\, \infty \bar{P} 2$	$\pi a = 70° \; 58'$
$o = (111) - P$	$\pi\pi' = 38 \quad 8$
	$\pi p = 15 \quad 19$
	$oa = 56 \quad 2$
	$oc = 45 \quad 34$
	$op = 36 \quad 5$
	$o\pi = 42 \quad 6$
	$oo = 72° \; 37.$

Das α-Azoxytoluol krystallisirt in wohl ausgebildeten Tafeln, die honiggelb bis schwefelgelb sind, und zeigen Dichroismus. Das β-Azoxytoluol sind gelbe, haarförmige Krystalle, seideglänzend und nicht dichroistisch.

Beide entstehen bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Natriumhydroxyd und Zinkstaub und werden mit bester Ausbeute so dargestellt, dass man weniger als die zu Azotoluol berechnete Menge Zinkstaub nach und nach in das erwärmte Gemisch von Nitrotoluol und Natronlauge (25—30° Bè) einträgt. Die abgegossene reducirte Masse wird vorerst aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei Paraazotoluol beim Erkalten auf 20—25° C. herausfällt; die Mutterlauge lässt bei freiwilligem Stehen β-Azoxytoluol fallen (dem etwas ein bei 109° schmelzender Körper in geringer Menge beigemengt ist) und die Mutterlauge vom β-Azoxytoluol wird dann mit Wasser gefällt wobei alles α-Azoxytoluol sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther können die Azoxytoluole leicht rein erhalten werden.

Bei der Darstellung wurde öfters beobachtet, dass die Menge der Azoxytoluole sehr häufig von der Concentration der Natronlauge und Menge des Zinkstaubes abhängig ist — wird weniger Natronlauge genommen, wobei die Temperatur höher steigt, so entsteht fast gar kein β-Azoxytoluol — beim Verhältniss der Mengen $1 : 1 : 0 \cdot 9$ 100 Theile Nitrotoluol $100 c^3$ Natronlauge (30° Bè) und 90 Zinkstaub, entsteht fast ebensoviel β-als α-Azoxytoluol.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass eine Polymerie vorliegen konnte, so ersuchte ich Prof. Victor Meyer nach der Rault'schen Methode Moleculargewichtsbestimmungen vornehmen zu lassen und verweise ich bezüglich der Daten auf die Abhandlung in den Berichten d. Berl. Gesellschaft.[1] Die Moleculargewichtsbestimmung hat ergeben, dass beide Azoxytoluole der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ entsprechen: berechnet $M = 226$, gefunden für $\alpha = 214$, $\beta = 218$.

Dass keine moleculare Umlagerung bei der Darstellung stattgefunden hat, ergab der Abbau mit Zinn und Salzsäure; beide Azoxytoluole liefern dabei Paratoluidin und wurde dasselbe nicht nur analytisch, sondern auch durch das Acetylderivat (Schm. 147° C.) constatirt.

Ich habe in der oben citirten Abhandlung (Berl. Ber. Hft. 8, S. 1173) die Vermuthung ausgesprochen, dass der Azoxytoluolen eine andere Formel zukommt als dem Azoxybenzol und folgende Formel vorgeschlagen:

```
   CH3              CH3
  /  \             /  \
 |    |           |    |
  \  /|           |\  /
   N—O    und    O—N
   |                |
   N—H              N—H
  /  \             /  \
 |    |           |    |
  \  /             \  /
   CH3              CH3
```

welche freilich nur als Schema dienen kann zur Erklärung der stereochemischen Isomerie beider Körper.

Zu dieser Formel wurde ich durch das eigenthümliche Verhalten der beiden Azoxytoluole gegen Reductionsmittel geführt.

Während das Azoxybenzol nach Untersuchungen H. Schmidt und G. Schultz,[2] sowie nach eigenen Versuchen in Anilin und

---

[1] J. V. Janovsky und K. Raimann, Über zwei aus dem Paranitrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 1889, S. 42.

[2] Berichte der deut. chem. Ges., 12—484, Ann. 207, S. 325.

nur zum geringsten Theile in Hydrazobenzol, beziehungsweise Benzidin durch Zinnchlorur und überhaupt durch kräftige Reductionsmittel überführt wird, verhalten sich die aus dem Paranitrotoluol darstellbaren Azoxytoluole wesentlich anders. Sie liefern mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorur versetzt und mässig erwärmt Verbindungen, die in Säuren unlöslich sind, und die mit Wasser gefällt werden. Diese Verbindungen sind Hydroverbindungen, deren Constitution wahrscheinlich:

$$CH_3 - C_6H_4 - N(OH) - NH - C_6H_4 - CH_3 \quad \text{beziehungsweise} \quad CH_3 - C_6H_4 - N(OH) - NH - C_6H_4 - CH_3$$

(N—OH | N—H beziehungsweise HO—N | N—H)

ist

Die Hydroverbindungen krystallisiren beide in blassgelben Krystallen, und zwar die aus α-Azoxytoluol in langen Nadeln, die flach sind und einen Schmelzpunkt von 67° C. besitzen, während die Hydroverbindung des β-Azoxytoluols einen Schmelzpunkt von 70° C. hat. Diese Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschbrauner Farbe.

Experimentelle Versuche über Azoxytoluole.

Da der Isomeriefall der Azoxytoluole ein stereochemischer ist und nur eine Analogie bietet zu den stereochemischen Isomerien, die Victor Meyer in seiner Arbeit über Dioxyme und Monoxyme des Benzils beschrieben, so war es nöthig festzustellen, wie sich die zwei Azoxytoluole gegen Reagentien verhalten und in ihren Derivaten von einander verschieden sind.

Zum Studium dieser Reactionen wurden beide Azoxytoluole unter gleichen Umständen bromirt und nitrirt und ergaben die Versuche folgendes Resultat.

Behandelt man die Lösung des α-Azoxytoluols in Eisessig mit der theoretisch berechneten Menge Brom, erhitzt das Gemisch er eine Stunde am Wasserbade und lässt nachher erkalten, so

fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes krystallinisches Product heraus, das mit heissem Alkohol leicht in zwei Producte getrennt werden kann. Das schwerer lösliche Derivat ist gelb, krystallisirt in tafelförmigen monosymmetrischen Krystallen die die Combination von $OP . \infty P2 . \infty P\infty$ zeigen. Der corrigirte Schmelzpunkt ist 93° C.

Die Analyse der Substanz wurde so ausgeführt, dass dieselbe mit reinem Calciumoxyd geglüht wurde.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab 26·34% Brom (berech- 26·18), somit ist das erste Reactionsproduct ein Monobromazoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O$.

Die Stellungsfrage des Bromproductes wurde durch Abbau mit Zinn und Salzsäure ermittelt, und resultirte neben Paratoluidinhydrochlorat ein Bromparatoluidinhydrochlorat vom Schmelzpunkte 226° C.; dasselbe gab eine Base, welche identisch ist mit dem Metabromparatoluidin $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ Br & 3 \\ NH_2 & 4 \end{cases}$, somit ist die Formel des Bromderivates $CH_3 . C_6H_4N \underset{O}{\diagdown\diagup} N . C_6H_3 . Br . CH_3$ (1, 3, 4) wenn wir die übliche Schreibweise für die Azoxyverbindungen zu Grunde legen; also ein Orthobrom azoxytoluol, somit steht das Brom in der Stellung 2 gegen die $-N \underset{O}{\diagdown\diagup} N=$Gruppe.

Neben diesem Orthobromazoxytoluol bildet sich noch ein zweites in sternförmigen, orangerothen Krystallen aus der Mutterlauge anschiessendes Bromid, das nach Messungen von Hofrath V. v. Zepharovich ebenfalls monosymmetrisch ist und der Combination $mP\infty . \infty P_2 . \infty P\infty$ entspricht. Dieses Bromid hat den Schmelzpunkt 63° C. Es scheidet sich auch aus Petroleumäther und Aceton in den charakteristischen Büscheln aus, selten (aus sehr verdünnten Lösungen) in einzelnen, einige Millimeter grossen Krystallen. Die Analysen desselben ergaben insoferne ein eigenthümliches und überraschendes Resultat als sie zu einer Formel $C_{28}H_{27} . BrN_4O_2$ führen; ich erhielt Br = 14·59% 14·92%, 15·03%, 14·74%[1] statt theoret. berech. = 14·94. Das

---

[1] Monobromazoxytoluol enthält 26·18. Br.

Product ist somit ein Anlagerungsproduct von 1 Molekül Bromazoxytoluol und 1 Molekül Azoxytoluol. Mit Zugrundelegung der üblichen Formel der Azoxytoluole $C_7H_7N—N—C_7H_6Br$ (mit O an beiden N) wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} C_7H_7N—N.C_7H_6Br \\ \quad | \quad | \\ \quad O \quad O \\ \quad | \quad | \\ C_7H_7N—N.C_7H_7 \end{array}$$

aber auch bei Zugrundelegung der Formel

$$C_7H_7—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—NC_7H_5\begin{cases}Br \\ O\end{cases}$$

ein gleich constituirter Körper, wie aus den Structurformeln ersichtlich

und

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} x. \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N — N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \\ | \quad | \\ H \quad O \\ O \quad H \\ | \quad | \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N — N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \end{array} & = & \begin{array}{c} x. \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N — N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \\ | \quad | \\ O \quad O \\ | \quad | \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle\cdot N — N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \end{array} \end{array}$$

Auch das β-Azoxytoluol reagirt mit Brom in eisessigsaurer Lösung, doch verläuft die Reaction anders als beim α-Azoxytoluol. Bei normalem Verlauf, wenn die Erwärmung auf 100° C. vorgenommen wird und dann die berechnete Brommenge eingetragen wird, scheidet sich ein in blassgelben monosymmetrischen Prismen krystallisirendes Mobrom-β-azoxytoluol aus, welches bei 88° C. schmilzt und in Aceton, Äther, Petroleumäther leicht löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, (in welchem es ziemlich schwer löslich ist) ist es hell gefärbt. Die Analyse ergab Br = 26·19% und 26·24%.

Die Formel ist somit auch $C_{28}H_{27}BrN_2O_4$.

Beim Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Bromid ein Orthobromparatoluidin $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1 \\ Br & 2 \\ NH_2 & 4\end{cases}$, dessen Hydrochlorat bei 202—203° C. schmilzt.

Die Structur des Productes ist bei Annahme der gebräuchlichen Formel

$$CH_3C_6H_4.\underset{\diagdown \diagup \atop O}{N-N}.C_6H_3.\begin{matrix} \diagup CH_3\ 4 \\ \diagdown Br\ 3. \end{matrix}$$

Wird bei der Darstellung mit Eisessig längere Zeit gekocht, so scheidet sich ein Bromadditionsproduct des Paraazotoluols in grünschillernden, rubinrothen (dichroistischen) Pyramiden aus, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol Brom abgibt, und reines Paraazotoluol (144° C. Schmp.) liefert.

Die essigsaure Mutterlauge liefert dann wenig β-Azoxybromtoluol, dagegen reichlich das beim α-Azoxybromtoluol beschriebene Bromid von $C_{28}H_{27}BrN_4O_2$.

Somit muss bei längerer Einwirkung von Eisessig und Brom eine Umlagerung des β-Azoxytoluols in α-Azoxytoluol, stattfinden. Diese auffallende Erscheinung, welche meines Wissens nach nur bei stereochemischen Isomerien (wie z. B. dem Benzilmonoximen) beobachtet wurde und nur ausnahmsweise und unter hohen Temperaturen vor sich geht, wie bei der Umlagerung von Brenzcatechin in Resorcin oder Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure, erklärt auch den Umstand, dass die Isomerien bei Anwendung verschiedener Temperatur während der Darstellung derselben, in ungleichen Mengen gebildet werden, ja mitunter das β-Azoxytoluol nur spurweise entsteht.

Aber auch noch eine andere Thatsache spricht für die Umlagerung des β-Azoxytoluols in das α-Azoxytoluol, welche durch einfache Erwärmung mit neutralen Körpern nicht gelungen ist; es ist das Verhalten der beiden Azoxytoluole gegen Salpetersäure.

Mit einer Salpetersäure von der Dichte 1·42 werden beide Azoxytoluole in Nitroderivate und zwar Mononitroderivate verwandelt. Das α-Azoxytoluol liefert dabei goldgelbe, asymmetrische Prismen vom Schmelzpunkte 51° C.; dieselben lösen sich leicht in Äther, Alkohol und krystallisiren aus letzteren gut heraus. Reductionsmittel verwandeln es in ein Amidoazoxytoluol, das sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst. Das β-Azoxytoluol liefert mit Salpetersäure unter gleichen Umständen ein orangerothes

Product, das bei 82° C. schmilzt und in langen, brillantglänzenden Nadeln krystallisirt.

Beide Azoxytoluole lösen sich in rauchender Salpetersäure (1·51) mit blassgelber Farbe und liefern ein einziges Trinitroderivat, welches asymmetrisch ist, in kurzen Prismen mit *OP* krystallisirt und den Schmelzpunkt von 196° C. besitzt.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich die Azoxytoluole verschieden und liefern beide eigenthümliche Verbindungen unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Über diese Reaction wie auch über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Azoxybenzol sind Versuche im Gange und werde ich bald in der Lage sein über selbe zu berichten.

XVII. SITZUNG VOM 11. JULI 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Die Anthropologische Gesellschaft in Wien übermittelt die Einladung zu der vom 5. bis 10. August d. J. in Wien stattfindenden gemeinsamen Versammlung der Deutschen- und der Wiener Anthropologischen Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner übersendet eine Arbeit aus dem histologischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Assistenten dieses Institutes Dr. J. Schaffer: „Über den feineren Bau fossiler Knochen".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über complexe Primzahlen".

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Vergleichende Studien über die Embryologie der Insecten und insbesondere der Musciden".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Prof. Franz Exner: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen," I.

Prof. v. Lang übergibt ferner eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Josef Tuma, dieselbe führt den Titel: „Über Beobachtung der Schwebungen zweier Stimmgabeln mit Hilfe des Mikrophones".

Das w. M. Hofrath v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Uber Oxydationsproducte des Chinoïdins," von Dr. H. Strache.
2. „Zur Chemie der Gerbsäuren," von C. Etti.

Herr Dr. J. v. Hepperger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Integration der Gleichung für die Störung der mittleren täglichen siderischen Bewegung des Biela'schen Kometen durch die Planeten Erde, Venus und Mercur".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über Alkylirung von Oxychinolin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cora Guido, Cenni generali intorno ad un viaggio nella Bassa Albania (Epiro) ed à Tripoli di Barberia. Torino, 1875; 4°.

Über Dithiocarbonsäuren des Resorcins und Pyrogallols

von

E. Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

Dithiodioxybenzoesäure. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Kaliumxanthogenat und Resorcin, so entsteht durch Eintritt einer Carbthioxylgruppe CS_2H das Kaliumsalz einer Resorcindithiocarbonsäure [1]

$$C_6H_4(HO)_2+C_2H_5O-CS-SK=C_2H_5HO+C_6H_3(HO)_2CS_2K.$$

Diese Verbindung wurde bereits 1883 von Prof. Cyrill Reichl auf demselben Wege dargestellt, analysirt und Resorcinxanthogein genannt und im Programm [2] der ersten deutschen Oberrealschule veröffentlicht, welche Thatsache mir erst nach meiner ersten Publication bekannt wurde.

Indessen beschränkt sich Reichls Untersuchung speciell auf die Farbstoffnatur der Thiosäure. Versuche zur Feststellung ihrer Structur hat er nicht mitgetheilt.

50 *g* Resorcin werden mit 80 *g* Kaliumxanthogenat bei Gegenwart von wenig Alkohol in einem dickwandigen Filtrirkolben, unter Druck 12 Stunden auf 100° C. erhitzt, nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Ausbeute an Säure beim Erhitzen unter Atmosphärendruck viel zu wünschen übrig liess. Der intensiv rothgefärbte Kolbeninhalt wird in viel Wasser

---

1 Monatshefte 1888, Märzheft.

2 Prag 1883. Programm der ersten deutschen Staats-Oberrealschule.

gegossen, mit HCl angesäuert, und der entstandene hellgelbe Niederschlag mit der Pumpe abgesaugt. Derselbe wird mit Baryumcarbonat oder verdünntem Ammon gekocht, wobei eine amorphe rothbraune Substanz ungelöst zurückbleibt, der entschieden der Säurecharakter abgeht. Versetzt man das Filtrat mit Säure, so fällt die Thiosäure in gelben Nadeln, welche zur Reinigung aus heissem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise 60 Procent der theoretischen Ausbeute.

Alkohol Äther, lösen diese Substanz leicht, während Benzol selbst bei Siedhitze wenig aufnimmt.

Man erhält auf diese Weise kleine gelbe Nadeln, welche die Haut, wie Seide, Wolle stark gelb färben, welche Farbe bei Gegenwart eines Alkali in Orange übergeht. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, jene der schweren Metalle, wie Blei, Silber, Kupfer, dunkelbraune amorphe leicht zersetzliche, desshalb unerquickliche Niederschläge. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 131° C., wobei wahrscheinlich Resorcin entsteht.

I. 0·2508 *g* lufttrockener Substanz gaben mit Ätznatron und Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt, 0·6221 *g* Baryumsulfat.

II. 0·2747 *g* gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure oxydirt 0·6221 *g* Baryumsulfat.

III. 0·284 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4293 *g* CO_2 und 0·0965 *g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H+H_2O$
	I	II	III	
S	31·11	30·09	—	31·36
C	—	—	41·22	41·17
H	—	—	3·77	3·92

0·3684 *g* lufttrockener Säure verloren bei 70—80° C. 0·032 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H+H_2O$
H_2O	8·7	8·81

0·3146 *g* derselben wasserfreien Substanz gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure erhitzt 0·793 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H$
S	34·61	34·41

Die wasserfreie Dithiosäure zersetzt sich bereits bei 124 bis 125° C.

Überführung der Thiosäure in β-Resorcylsäure.

Wie bereits in der ersten Mittheilung ausgeführt wurde, findet dieselbe leicht statt, wenn die Säure mit einer concentrirten Kalilauge in einer Nickelschale auf dem Sandbade erhitzt wird. 50 *g* Säure wurden mit einer Lösung von 250 *g* Ätzkali in wenig Wasser langsam erwärmt, und die Temperatur an einem in einer Metallhülse befindlichen Thermometer abgelesen. Bei 120° C. findet der Umschlag der feurig rothen Färbung in Braun statt. Es wurde bis zur Vollendung der Reaction auf 130—140° C. erhitzt, wo bei einer herausgenommenen Probe nach dem Ansäuren Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Der Schaleninhalt wird dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, welcher abdestillirt, eine mehr oder weniger braune Säure hinterlässt, welche in Wasser gelöst mit so viel Bleiacetat versetzt wird, als zur Fällung nöthig erscheint. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird dann zur Krystallisation eingedampft, aus welchem sich bald Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$ ausscheiden.

Die in der ersten Abhandlung ausgesprochene Vermuthung, dass die so erhaltene Resorcylsäure ein Gemenge verschiedener Isomeren vorstellt, hat sich nicht bestätigt. Das früher erhaltene Präparat war durch Spuren einer mit Bleizucker fällbaren Substanz wahrscheinlich verunreinigt. Wiederholte Versuche, die Natur derselben festzustellen, scheiterten stets an ihrer geringen Menge. Nur so viel konnte in Erfahrung gebracht werden, dass die mit Bleiacetat gefällte Substanz nicht den Charakter einer Resorcylsäure zeigt. Die auf diese Weise gereinigte Säure verlor wie früher bei 112° C. ihr Krystallwasser und zeigte bei verschiedenen Darstellungen rasch erhitzt, den Schmelzpunkt 204—205° C.

Hiebei zersetzt sie sich in CO_2 und Resorcin, welches mit Phtalsäureanhydrid, durch die Baeyr'sche Fluoresceinreaction nachgewiesen werden kann.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit verdünntem Eisenchlorid eine dunkelrothe, mit Chlorkalk, eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz gelbbraun wird.

0·2674 *g* lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5345 *g* CO_2 und 0·1006 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2COOH$
C	54·51	54·54
H	4·1	3·9

Silbersalz. Dasselbe wurde durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbersalpeter, Absaugen des weissen käsigen Niederschlages und Trocknen im Vacuum erhalten.

0·1975 *g* gaben geglüht 0·0807 *g* metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COO\,Ag$
Ag	41·11	41·37

Die übrigen Salze dieser Phenolcarbonsäure, wie das Kalium, Baryum, Kupfersalz erwiesen sich als identisch mit den von Senhofer und Brunner untersuchten Salzen der unsymmetrischen *m*-Dioxybenzoesäure oder β-Resorcylsäure.[1]

Da nun bei der niedrigen Temperatur der Entschweflung eine Umlagerung der Molekule unwahrscheinlich ist, so muss die Structur der correspondirenden Thiosäure als *m*-Dithiodioxybenzoesäure aufzufassen sein.

Dithiopyrogallolcarbonsäure. Ihre Darstellung erfolgt ganz analog wie bei der vorher erwähnten Dithioresorcincarbonsäure, indem man äquivalente Kaliumxanthogenat und Pyrogallo unter Druck am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Der intensiv rothe Kolbeninhalt wird in viel Wasser gegossen angesäuert, wo dann die Thiosäure als krystallinische gelbe Verbindung ausfällt.

---

1 Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 13.

Dieselbe wird durch Erwärmen mit H_2O zersetzt, ist in Alkohol, Äther leicht löslich.

Aus wässerigem Weingeist konnte sie unzersetzt als schöne glänzende, wie Mussivfgold flimmernde Blättchen erhalten werden, welche bei 70° C. ihr Wasser verloren und dann bei 154° C. unter Zersetzung schmolzen.

I. 0·316 *g* lufttrockener Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure im Rohre oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt, 0·6659 *g* Baryumsulfat.

II. 0·3622 *g* Substanz gaben verbrannt 0·5058 *g* CO_2 und 0·1163 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
	I	II	
S....	28·9	—	29·0
C....	—	38·1	38·18
H ...	—	3·6	3·63

0·364 *g* lufttrockener Säure verloren bei 70° C. 0·028 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
H_2O....	7·69	8·1

I. 0·286 *g* wasserfreier bei 70° C. getrockneter Säure lieferten nach Carius mit NO_3H im Rohre oxydirt 0·6485 *g* Baryumsulfat.

II. 0·3407 *g* Säure lieferten 0·5064 *g* CO_2 und 0·0952 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_2(HO)_3CS_2H$
	I	II	
S....	31·13	—	31·68
C....	—	41·71	41·58
H ...	—	3·1	2·9

Überführung der Thiosäure in Pyrogallolcarbonsäure.

Dieselbe erfolgt, wenn man die Thiosäure mit der 4—5-fachen Menge Kalihydrat, bei Gegenwart von wenig Wasser auf 120—130° C. im Sandbade erhitzt. Nachdem der Schalen-

inhalt erkaltet, wird er mit viel H_2O verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. Nachdem der Äther abdestillirt ist, bleibt ein gelbbrauner Rückstand zurück, dieser wird in verdünntem Ammon gelöst, von einem kleinen Niederschlag getrennt, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahirt. Jetzt bleibt die Säure als hellgelbe krystallinische Substanz zurück. Diese wurde mit Zinnchlorür zur Entfärbung versetzt, das von dem bräunlichen Niederschlag getrennte Filtrat mit H_2S entzinnt und zur Krystallisation eingeengt. Man erhielt auf diese Weise seidenglänzende, schneeweisse Nadeln, deren Identität durch nachfolgende Untersuchung mit der von Senhofer und Brunner[1] dargestellten Pyrogallolcarbonsäure bewiesen wurde. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Äther löst grössere Mengen, während Benzol nur wenig aufnimmt. Mit verdünntem Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz braungrün wird. Ätzbaryt wie Kalkwasser verursachen charakteristische blaue Fällungen. Silbernitrat reducirt bereits in der Kälte die ammoniakalische Lösung, während eine Fehling'sche Lösung erst bei langem Kochen reducirt wird.

Das Blei, Baryt wie Kalksalz sind in H_2O schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen auf 190—200° C. unter theilweiser Sublimation und Schwärzung. Endlich veränderte sich diese Oxycarbonsäure nur wenig beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° C.

0·265 *g* wasserfreier Säure lieferten 0·480 *g* CO_2 und 0·095 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3COOH$
C	49·39	49·41
H	3·97	3·98

Nur die Wasserbestimmung der bei 120° C. getrockneten Säure ergab, dass diese abweichend von den Angaben von Senhofer mit 2 Molekül H_2O krystallisiren kann. Indessen weiss man, dass z. B. die früher erwähnte β-Resorcylsäure unter ver-

[1] Senhofer und Brunner, M. 1.

schiedenen Umständen mit $3\,H_2O$, mit $^1/_2\,H_2O$, $2^1/_2\,H_2O$ und $1^1/_2$ Molekülen krystallisirt!

0·347 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 120° C. 0·0592 *g* H_2O.



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3COOH+2H_2O$
H_2O	17·2	17·47

Da bei der Umwandlung der Thiosäure in Pyrogallolcarbonsäure nur diese letztere bei einer Temperatur, die jede molekulare Umlagerung ausschliesst, entsteht, so ist die Structur beider Verbindungen eine gleiche, d. h. die Stellung der Carbthioxylgruppe CS_2H zu den 3 Hydroxylgruppen ist 1, 2, 3, 4 wie jene der Carboxylgruppe zu den letzteren.

Über Oxydationsproducte des Chinoïdins

von

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Gelegentlich einer im Gange befindlichen Untersuchung über „Orthodicarbonsäuren des Pyridins“ [1] wurden grössere Mengen Cinchomeronsäure benöthigt. Es schien mir daher wünschenswerth, die bis nun gebräuchliche, von Weidel und v. Schmidt [2] angegebene Darstellung derselben aus dem Chinin durch eine billigere zu ersetzen. Ich wählte die bei der Darstellung des Chinins abfallenden, harzigen Nebenproducte, welche im Handel unter dem Namen Chinoïdin erhältlich sind, zum Ausgangsmaterial.

Je 200 *g* desselben wurden in haselnussgrossen Stücken mit 3 *k* roher, conc. Salpetersäure übergossen und die unter Selbsterwärmung beginnende Einwirkung durch 5—6 tagelanges Kochen unter Erneuerung der verdampfenden Säure unterstützt, bis Ammoniak in der verdünnten Lösung keinen Niederschlag mehr erzeugte. Zur Oxydation von 800 *g* Chinoïdin wurden auf diese Weise 26 *k* Salpetersäure verbraucht.

Nach dem Vertreiben der Säure am Wasserbade und wiederholtem Eindampfen mit Wasser krystallisirte beim Erkalten des dicken Syrups eine geringe Menge (7·3 *g*) eines blauen Kupfersalzes aus [3], das sich durch alle Eigenschaften (Schmelzpunkt 247°

---

[1] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, X, 156.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XII, 1146.

[3] Das verarbeitete, von Merck bezogene Chinoïdin war kupferhältig; ebenso zeigte ein seit circa 20 Jahren in der hiesigen Sammlung befindliches Präparat einen beträchtlichen Kupfergehalt.

bis 248°) der hieraus erhaltenen Säure als α-pyridintricarbonsaures Kupfer erwies. Der von diesem durch Absaugen getrennte Syrup lässt beim Verdünnen mit kaltem Wasser ein braunes Harz fallen, welchem siedendes Wasser einen dunkelgelben amorphen Körper entzieht. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harze wird durch einen grossen Überschuss essigsauren Kupfers ein grüner Niederschlag (*A*) gefällt, welcher sich bei mehrtägigem Stehen bedeutend vermehrt. Die hievon filtrirte, stark saure, kupferhaltige Lösung scheidet nach dem Einengen die Hauptmenge der vorhandenen Cinchomeronsäure krystallinisch aus. Nach einigem Stehen wurden zwei weitere Krystallisationen (*B*) erhalten und zum Schluss abermals eine krystallinische Ausscheidung von Cinchomeronsäure in Form ihrer Salpetersäureverbindung. Abermaliges Verdünnen mit viel kaltem Wasser fällte erst Harz, dann einen gelben Niederschlag (*C*). Aus der von diesem getrennten Flüssigkeit fällt Natriumacetat durch Neutralisation der freien Salpetersäure eine bedeutende Menge eines gelbgrünen Kupfersalzes einer syrupösen Säure, die sich beim Eindampfen ihrer Lösung zersetzt. Sie wurde nicht näher untersucht. Dagegen lässt sich aus der von jenem Kupfersalze abfiltrirten Lösung durch Entfernen des überschüssigen Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine kleine Menge einer mit den Krystallisationen *B* zu vereinigenden Ausscheidung gewinnen.

Die Fällung *A* enthält α-Pyridintricarbonsäure als Kupfersalz, Cinchomeronsäure als freie Säure und ausserdem eine beträchtliche Menge des oben erwähnten amorphen Körpers. Die Trennung der drei Substanzen gelingt durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, welches nahezu reines pyridintricarbonsaures Kupfer ungelöst lässt. Die Verdampfungsrückstände der wässerigen Lösung enthalten Cinchomeronsäure. Sie wurden einmal aus Wasser umkrystallisirt, dann in concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Salzsäureverbindung der Cinchomeronsäure in prächtigen Krystallen ab.

Die α-Pyridintricarbonsäure wurde nach Zerlegen ihres Kupfersalzes durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 247°—248° erhalten, welche den für diese Säure charakteristischen Krystallwassergehalt besassen.

0·3677 *g* Substanz verloren bei 105°—110° 0·0419 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6+1^1/_2H_2O$
H_2O	11·40%	11·35%.

Ihre Identität konnte ferner durch die Rothfärbung ihrer wässerigen Lösung mit Eisenvitriol festgestellt werden.

Die Cinchomeronsäure wurde mittelst ihrer Salzsäure-Verbindung gereinigt; sie schmolz bei 257°—258°. Bei längerem Erhitzen auf 100° gibt sie alle Salzsäure ab.

0·2584 *g* Substanz verloren 0·0434 *g* HCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4.HCl$
HCl	16·79%	17·93%.

Die Differenz von über 1% ist durch das leichte Verwittern der Krystalle an der Luft zu erklären.

Die Cinchomeronsäure liess sich durch das charakteristische Verhalten ihres Kupfersalzes, welches in der Kälte löslicher ist, als in der Hitze, identificiren.

Die Krystallisationen *B* bestehen im Wesentlichen aus Cinchoninsäure. Sie wurden durch Fällen ihrer siedenden wässerigen Lösungen mit Kupferacetat, Zerlegen des erhaltenen dunkel-blauvioletten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und so theils in Nadeln, theils in monoklinen Tafeln, beide vom Schmelzpunkt 253°, krystallisirt erhalten. Eine Krystallwasserbestimmung der letzteren ergab ein mit dem aus der Formel $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$ berechneten übereinstimmendes Resultat:

0·0971 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0175 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$
H_2O	18·02%	17·22%.

Dem Niederschlag *C* liess sich durch salzsäurehaltiges Wasser wenig Cinchomeronsäure entziehen. Der ungelöst gebliebene, nur mehr wenig gefärbte Rückstand löst sich leicht in

heisser concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisiren hübsche Blätter eines chlorwasserstoffsauren Salzes, welches sich schon durch seine Krystallform wesentlich von dem der Cinchomeronsäure unterscheidet. Durch Erwärmen mit Wasser lässt sich diesem die Salzsäure leicht entziehen. Die Analysenresultate des unlöslichen Rückstandes wiesen auf eine Nitrochinolin-monocarbonsäure hin (55·46 statt 55·05% C und 3·43 statt 2·75% H); sie schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Durch Sublimation des salzsauren Salzes erhielt ich unter Verlust von Chlorwasserstoff und Kohlensäure farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Sie sind in heissem Wasser schwer löslich, man erhält sie hieraus beim Erkalten in feinen, seideglänzenden biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 153°—154°.

Die Substanz reagirt in wässeriger Lösung neutral, ist unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ebenso löst sie sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, wenig in kaltem Alkohol und Äther. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Nitrochinolin deuten:

I.[1] 0.1967 *g* Substanz lieferten 0·0646 *g* Wasser und 0·4438 *g* Kohlensäure.

II. 0·1919 *g* Substanz gaben 27·5 C. Stickstoff bei 25° und 751 *mm* Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6(NO_2)N$
	I.	II.	
C.....	61·53	—	62·07
H.....	3·65	—	3·44
N.....	—	15·78	16·09

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser, verdünnter Salzsäure in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen des *ana*-Nitrochinolins von La Coste[2] überein; La Coste gibt den Schmelzpunkt 149°—150° an.

---

[1] Die Analyse wurde nach der von Blau angegebenen Modification ausgeführt.

[2] Ber. d. d. chem. Gesells. XVI, 669.

Ich erhielt bei der Oxydation von 800 *g* Chinoïdin mit 26 *k* Salpetersäure.

73*g* α-Pyridintricarbonsäure	= 9·1% entsp.	6·4%	Cinchomeronsäure
48*g* HCl-Cinchomeronsäure	= 6·0% „	4·9%	„
34*g* Cinchoninsäure	= 4·3% „	4·0	„
	Summe..	15·3%	Cinchomeronsäure.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass ich bei Oxydation des Chinins mit Salpetersäure nach Weidel und v. Schmidt's Angaben eine Ausbeute von 44·2% erzielte,[1] während letztere nur 28% des angewandten Alkaloïds an Cinchomeronsäure erhielten.

Die theoretisch möglichen Ausbeuten sind, je nachdem aus einem Moleküle Chinin 1 oder 2 Moleküle Cinchomeronsäure entstehen, 51·4% respective 102·8%. Die von mir erhaltene Ausbeute kommt der für 1 Molekül berechneten so nahe, dass es, mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäss bei ähnlichen Oxydationen erreichbaren wahrscheinlich wird, dass aus einem Moleküle Chinin nicht ein, sondern zwei Moleküle Cinchomeronsäure entstehen, somit beide Stickstoffatome an der Bildung derselben betheiligt sind.

Die Kosten der Ausgangsmateriale (Chinin, respective Chinoïdin und Salpetersäure) belaufen sich zur Darstellung von 100*g* Cinchomeronsäure bei Anwendung von Chinin auf circa 22 M., bei Anwendung von Chinoïdin auf 11 M., dagegen ist die Darstellung aus letzterem eine umständlichere.

[1] Ausserdem erhielt ich circa 1·5% α-Pyridintricarbonsäure.

Zur Chemie der Gerbsäuren

(I. Abhandlung)

von

C. Etti.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

In den Jahrgängen I, p. 262 und IV, p. 512 dieser Zeitschrift veröffentlichte ich das Ergebniss meiner Untersuchungen über zwei Gerbsäuren, wovon die eine aus der Rinde von *Quercus Robur* L. mit der empirischen Formel $C_{17}H_{16}O_9$ und die andere aus der Rinde der in Ungarn häufig vorkommenden *Quercus pubescens* W. mit der empirischen Formel $C_{20}H_{20}O_9$ dargestellt wurde.

Die Thatsachen, welche diese Untersuchungen lieferten, führten mich zu folgenden Schlüssen:

1. Die Gerbsäuren kommen in der Rinde der genannten Eichen in zweierlei Formen vor als Gerbsäure und als deren Anhydrid.

2. Die in Wasser beinahe unlöslichen Gerbsäuren führen als Bestandtheil keine Zuckerart mit, sind daher nicht als Glycoside anzusehen, es ist in ihnen als Grundsubstanz nicht Tannin vorhanden, sondern eine mit diesem isomere Verbindung, eine aus zwei Molekülen Gallussäure unter Verlust von einem Molekül Wasser entstehende Ketonsäure von der Constitution $C_6H_2(OH)_3$ $CO—C_6H(OH)_3COOH$, die ich Gallylgallussäure nannte. Die erwähnten Gerbsäuren unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung dadurch, dass in der Ketonsäure bei der

ersteren der Wasserstoff von drei Phenolhydroxylen durch Methyl, bei der anderen sowohl im Kern ein Wasserstoffatom, als auch drei Wasserstoffatome in den Phenolhydroxylen substituirt sind.

Dass diesen Gerbsäuren die erwähnte Ketonsäure zu Grunde liege, dafür war es damals für mich nur möglich, einen apagogischen Beweis zu liefern, zu dem folgende einfache Thatsachen als Stütze dienten. Kocht man die Gerbsäuren auf freiem Feuer mit verdünnter Schwefelsäure in einem offenen Kolben, so entsteht in kurzer Zeit ein rother Niederschlag, der bei der Analyse sich als ein Anhydrid von einheitlicher Zusammensetzung ausweist, das aus zwei Molekülen Gerbsäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entstanden sein muss. In dem Filtrate von diesem Niederschlage findet man jedoch keine Spur von Gallussäure. Die Gerbsäuren haben demnach bei diesem Verfahren nicht Wasser aufgenommen, sondern Wasser verloren.

Behandelte ich die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$ sechs Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre bei 130—140° und filtrirte nach Verdünnung mit Wasser von den in grösster Menge entstandenen ungelösten Anhydriden ab, so konnte ich aus dem Filtrate, nach Entfernung des gelösten rothen Farbstoffs, durch Ausschütteln mit Äther, eine kleine Menge ganz reine ungefärbte Gallussäure darstellen und ihre Identität durch die Analyse constatiren. Es muss also, da die Formeln der Gerbsäuren 9 Sauerstoff angeben, eine Anhydrid-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$ als vorhanden angenommen werden. Nun sind nach dem heutigen Standpunkte, wenn man nur auf die verschiedenartigen Bindungen der zwei Moleküle Gallussäure Rücksicht nimmt, ohne zu beachten, an welchen Stellen sie stattfinden, 4 isomere derartige Digallussäuren möglich, nämlich:

I		II		III		IV	
C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	O	OH	OH	O		OH	OH
CO	COOH	CO—O—CO		COOH	COOH	CO	COOH
Tannin		Saueräther		Pyrogallolanhydrid-Dicarbonsäure		Ketonsäure	

Es ist unschwer einzusehen, dass, wenn Tannin oder Gallussäureäther in den Gerbsäuren vorhanden wäre, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke glatt Gallussäure unter Wasseraufnahme ohne jede Anhydridbildung entstanden sein müsste. Die Verbindung III, die Pyrogallolanhydrid-Dicarbonsäure, ist desswegen ausgeschlossen, weil sie beim Kochen mit verdünnten Säuren weder bei gewöhnlichem noch erhöhtem Druck eine Spur von Gallussäure liefern kann, da die Erfahrung lehrt, dass Phenolanhydride unter den genannten Verhältnissen nicht nur nicht Wasser aufnehmen, sondern Wasser abspalten, welches unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Es blieb damals, als die Untersuchungen vorgenommen wurden, keine andere Annahme übrig, als die, dass in den genannten Gerbsäuren eine Ketonsäure enthalten sei.

Inzwischen wurde die Methode von V. Meyer, mittelst Hydroxylamins, und die von E. Fischer, mittelst Phenylhydrazins auf Ketone zu reagiren, bekannt und so ausgebildet, dass unzweifelhaft die Carboxylgruppe in einer Ketonsäure erkannt werden kann. Es war mir nun möglich, nach diesen Verfahren aus einer Gerbsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_9$, welche die ganz gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte, wie die früher untersuchten Gerbsäuren, und worüber in dem speciellen Theile ausführlich berichtet wird, die Oxim- und Phenylhydrazinverbindung darzustellen, womit die Annahme des Vorhandenseins einer Ketonsäure unzweideutig bestätigt wird. Dieses Resultat gibt Veranlassung, vorzuschlagen, die Gerbsäuren von gleicher Constitution, wie die vorliegende, Ketongerbsäuren zu benennen.

Aus dem Nachfolgenden wird sich ferner ergeben, dass zur Aufklärung der Structur der Ketongerbsäuren das Verfahren von Zeisel[1] zur Bestimmung von Methoxyl, sowie dasjenige von Fr. Fuchs[2] zur Erkennung der Carboxylgruppe in den aromatischen Substanzen von grossem Werthe sind.

---

[1] Diese Zeitschrift, VI, S. 989.
[2] Diese Zeitschrift, IX, S. 1143.

Vor allem jedoch war es nothwendig, ein bequemes, von jedermann leicht ausführbares Darstellungsverfahren der Gerbsäuren in reinem Zustande aufzufinden, welches auch in quantitativer Hinsicht entsprechen sollte. Die Lösung dieser Aufgabe wurde dadurch sehr erleichtert, als sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass der weitaus grösste Theil der anhydridfreien, in reinem Zustande in Wasser beinahe unlöslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze an eine Metallbase, wahrscheinlich an Magnesium gebunden vorhanden ist, welche Verbindung jedenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Dadurch ist es möglich gemacht, aus den Pflanzen oder ihren Theilen mittelst Wassers die Gerbsäuren vollständig auszuziehen und letztere nach der Concentration dès Auszuges durch Abdampfen auf dem Wasserbade, durch Zusatz von Salzsäure, als in Wasser unlöslichen Niederschlag zu gewinnen. Die niedergefallene, auf einem Filter gesammelte, von der Salzsäure durch Aussüssen mit Wasser vollständig befreite Rohgerbsäure, kann dann durch Auflösen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Weingeist von verschiedener Stärke, ätherhältigem Weingeist etc., von Unreinigkeiten gänzlich befreit werden. Vorzüglich eignen sich zur Darstellung von grösseren Quantitäten von Gerbsäure die jetzt im Handel vorkommenden gerbstoffreichen Extracte aus Rinde und Holz verschiedener Bäume, welche Extracte zur Zeit in der Gerberei vielfach verwendet werden.

Bevor ich über die Untersuchung der einzelnen Gerbsäuren berichte, will ich diejenigen Gerbsäuren, welche ich in letzter Zeit nach dem soeben angedeuteten Verfahren darstellte, mit den aus ihren Analysen berechneten Formeln aufzählen.

Aus einem Extracte, das im Grossen von der Oak-Extract-Company in Slavonien aus dem Holze der dort vorkommenden Stieleiche bereitet wird, wurde eine Gerbsäure dargestellt, der die Formel $C_{16}H_{14}O_9$ zukommt.

Aus einer Eichenrinde, die mir von Pest von einer Lederfabrik zugesandt wurde, deren Abstammung mir unbekannt ist, wurde eine Gerbsäure mit der Formel $C_{18}H_{18}O_9$ erhalten.

Die Rinde der Rothbuche, welche ich in der Nähe von Salzburg selbst sammelte, lieferte eine Gerbsäure mit der Formel $C_{20}H_{22}O_9$.

Aus Hopfenzapfen, die aus Saaz bezogen wurden, wurde eine Gerbsäure[1] mit der Formel $C_{22}H_{26}O_9$ erhalten.

Wenn die früher von mir dargestellte Gerbsäure aus *Quercus Robur* L. mit der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ eingereiht wird, so fehlen in der Reihe nur die Gerbsäuren mit 19 und 21 Atomen Kohlenstoff. Jede dieser Gerbsäuren besitzt eine andere Farbe, von braunroth bis hellroth. Während die Gerbsäuren aus Stieleiche und aus der Steineiche, in sehr verdünntem Weingeist gelöst, mit Eisenchlorid, wie Gallussäure, sich dunkelblau färben, so werden durch Eisenchlorid die übrigen angeführten Gerbsäuren verschieden grün gefärbt. Es scheint, dass die verschiedenen Eichenarten je eine anders substituirte Ketongerbsäure enthalten.

Ich beginne mit dem Berichte über die nähere Untersuchung der die kleinste Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$, welche aus einem Extracte dargestellt wurde, das, wie schon erwähnt, in Zupanin von der Oak-Extract-Company aus dem Holze der in der Ebene Slavoniens ungemein häufig vorkommenden Stieleiche fabricirt wird. Der Extract enthält neben anderen Substanzen hauptsächlich Ellagensäure und Ketongerbsäure. Er wurde zur Gewinnung der letzteren mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung nach dem Absitzen des Ungelösten bequem filtrirt werden konnte. Das Filtrat wurde mit concentrirter Salzsäure allmählich so lange gemischt, als noch ein röthlicher Niederschlag entstand. Ein zu grosser Überschuss von Säure wurde vermieden, da hiedurch die Ausbeute an Gerbsäure verringert wird. Man liess zum vollständigen Absetzen des Niederschlages einige Tage stehen, heberte die über demselben stehende Flüssigkeit ab. Den Niederschlag sammelte man auf einem Filter, süsste ihn mit destillirtem Wasser zur Entfernung jeder Spur von Salzsäure aus und trocknete ihn entweder an der

---

[1] Ich habe im Jahre 1875 in den Annalen der Chemie, 180, S. 224 eine Untersuchung über die Gerbsäure aus den Hopfenzapfen veröffentlicht. Es waren meine ersten Versuche mit diesem Gegenstand und ich sah in der Folge bald ein, dass ich damals eine sehr unreine Gerbsäure in Händen hatte. Es sind daher die dort angegebenen Resultate als nicht existirend anzusehen.

Luft, indem man das Filter sammt Inhalt auf unterlegtem Fliesspapier ausbreitete und dieses öfters erneuerte oder man entfernte den Niederschlag vom Filter, trocknete ihn in einer Schale auf dem Wasserbade. Zur Reindarstellung der Gerbsäure wurde der trockene Rückstand in Weingeist von 95% (V.) gelöst, von der ungelösten Substanz abfiltrirt und das Filtrat mit $1\frac{1}{4}$ seines Volumens destillirtem Wasser gemischt, wodurch eine schwarz aussehende Substanz gefällt wird. Das Filtrat von dieser, rothbraun gefärbt, wurde, nach Wiedergewinnung des Weingeistes durch Destillation, auf dem Wasserbade von aller Feuchtigkeit befreit. Löste sich die so gewonnene Gerbsäure in Weingeist von 40—45° (V.) vollständig auf, so wurde sie als vollkommen rein aufbewahrt, im anderen Falle löste man sie in Weingeist von letztgenannter Stärke und dampfte das Filtrat noch einmal zur Trockne ein. In der von der Rohgerbsäure abgeheberten Flüssigkeit ist neben anderen Substanzen noch alle Ellagensäure vorhanden und mehr oder weniger Gerbsäure. Erstere kann man als Ellagsäure neben letzterer folgender Weise gewinnen: Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, um einen grossen Theil der Salzsäure zu entfernen, wobei die Ellagensäure in die in Wasser und Weingeist unlösliche Ellagsäure übergeht. Man lässt nach Zusatz von Wasser erkalten, sammelt den schwarzen Niederschlag auf einem Filter, befreit ihn durch Aussüssen mit Wasser von Salzsäure und trocknet ihn. Den Rückstand nimmt man mit Weingeist von 45% (V.) auf und filtrirt abermals. Das Filtrat hinterlässt reine Gerbsäure, während die noch unreine Ellagsäure auf dem Filter zurückbleibt. In Beziehung dieser letzter Gerbsäure ist jedoch aufmerksam zu machen, dass sie, wie später näher erörtert wird, eine Gerbsäure in kleiner Menge enthalten kann, die ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Erstere kann von der letzteren durch Auswaschen mit viel Wasser getrennt werden, in welchem erstere leichter löslich ist. In Folge der soeben besprochenen Darstellungsweise konnte ich über 500 *g* reinster Gerbsäure zur Untersuchung verfügen.

Die Gerbsäure besitzt eine braunrothe Farbe, ist amorph, zeigt unter dem Mikroskope ganz gleiche warzenförmige Kügelchen, so dass ein ihr beigemischter fremder Körper sogleich

erkannt wird. Sie ist in Wasser und weingeistfreiem Äther so gut wie unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich, auch in wasserhaltigem, ebenso in Aceton. Ihre Lösung in sehr verdünntem Weingeist röthet blaues Lakmuspapier, sie gibt mit Bleiacetat, wenn nur sehr wenig Gerbsäure gelöst ist, einen gelblich weissen Niederschlag, der nach seinem Absetzen bräunlichgelb erscheint, und verhält sich gegen Eisenchlorid, wie eine Gallussäurelösung. Der Analyse unterworfen, ergab die Gerbsäure folgende Resultate:

I. 0·2431 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·487 *g* CO_2 und 0·089 *g* H_2O.

II. 0·3315 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·6647 *g* CO_2 und 0·118 *g* H_2O.

III. 0·2007 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4026 *g* CO_2 und 0·0765 *g* H_2O.

Dieses Ergebniss entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_9$ für die Gerbsäure.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_{16}	198	54·85	54·63	54·68	54·70
H_{14}	14	4·00	4·06	3·94	4·23
O_9	144	41·15	—	—	—
	350	100·00			

Alle oben genannten Gerbsäuren bilden beim Verbrennen sehr viel äusserst schwer verbrennliche Kohle, die erst durch reichliches Zuführen von Sauerstoff verschwindet, wobei die Kohlensäureabsorption durch Natronkalk sehr vortheilhaft gefunden wurde.

Herrn Fr. Fuchs verdanke ich in Folge der Versuche, die er mit der Gerbsäure in dem von ihm construirten Apparate zur Bestimmung der Carboxylgruppen in aromatischen Substanzen ausführte, folgende Daten: 0·0956 *g* Gerbsäure wurden abgewogen und nachdem keine Gasentwicklung mehr bemerkt wurde, bei 746 *mm* B und 27° C 6·7 cm^3 abgelesen, die 0·27% H für die Carboxylgruppe entsprechen, während das oben aus den

Analysen sich ergebende Molekulargewicht 350 für ein Carboxyl 0·28% H verlangt. Die vollständige Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit dem der Analyse beweist, dass die vorliegende Gerbsäure eine einheitliche chemische Verbindung vorstellt und dass dieselbe eine Carboxylgruppe enthält.

Um die Phenylhydrazinverbindung der Gerbsäure darzustellen, wurde folgendermassen verfahren: 7·5 *g* fein gepulverte Gerbsäure wurden in einem geräumigen Kolben in 200 cm^3 kochend heissen Wassers vertheilt und 1 *g* wasserfreies kohlensaures Natron in 50 cm^3 Wasser gelöst, in kleinen Abtheilungen hinzugefügt und so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war. Da ein Überschuss von Gerbsäure absichtlich berechnet und abgewogen wurde, so reagirte die Lösung sauer. Anderseits wurden 6 *g* salzsaures Phenylhydrazin und 4 *g* wasserfreies Natriumacetat in 100 cm^3 gelöst. Diese Lösung, welche ebenfalls durch Hinzufügen von ein paar Tropfen Salzsäure durch die hiedurch frei gemachte Essigsäure entschieden sauer reagirte, wurde mit ersterer, gerbsaures Natrium enthaltend, vermischt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand. Man erhitzte den Kolben sammt Inhalt auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag gleich anfangs sich vollständig löste. Schliesslich wurde Salzsäure zur Freimachung der neugebildeten Verbindung in geringem Überschusse zugesetzt, der nach dem Erkalten entstandene amorphe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Den trockenen Rückstand löste man hierauf in Weingeist von 45% und dampfte die filtrirte Lösung wieder zur Trockene ein. Die nun intensiv gelb gefärbte Phenylhydrazinverbindung, der Analyse unterworfen, gab Zahlen, die der Formel $C_{22}H_{20}N_2O_8 = C_6H_2(OCH_3)_2$ $OHCN_2HC_6H_5C_6H(OH)_3COOH$ entsprechen.

I. 0·1678 *g* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·3701 *g* CO_2 und 0·0681 *g* H_2O.

II. 0·1987 *g* ebenso getrockneter Substanz gaben 0·4375 *g* CO_2 und 0·0806 *g* H_2O.

III. 0·1995 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei 747·1 *mm* B und 25° C. 11 cm^3 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
C_{22}	264	60·00	60·15	60·04
H_{20}	 20	4·54	4·51	4·56
N_2	 28	6·37	—	6·01
O_8	128	29·09	—	—
	440	100·00		

Die oben erwähnte schwere Verbrennlichkeit der Gerbsäure findet man ebenfalls bei der Phenylhydrazinverbindung und wird wohl als Ursache anzusehen sein, dass weniger Stickstoff gefunden wurde, als die Rechnung fordert.[1]

Die Bereitung der Oximverbindung der Gerbsäure ist etwas umständlicher, weil freies Hydroxylamin bei Zutritt von Sauerstoff ebenso zersetzend auf die Gerbsäure einwirkt, wie die Alkalien. Ich wendete desswegen eine gerbsaure Magnesiumverbindung an und liess auf sie in einer Wasserstoffatmosphäre das Hydroxylamin in der Wärme einwirken und zwar in einem Kolben, in dessen Öffnung ein zweimal durchbohrter Gummistöpsel passte. In die eine Öffnung war eine rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt, die bis an den Boden des Kolbens reichte und zum Zuführen des Wasserstoffes diente, in die andere passte eine etwas weitere Glasröhre, die unterhalb des Stöpsels endete und zum Eingiessen von Flüssigkeiten benützt wurde. Es wurde nun zuerst im Kolben 3 *g* frisch gebrannter Magnesia in 200 cm^3 durch Aufkochen von Kohlensäure und Luft befreiten destillirten Wassers aufgeschlemmt und 7 *g* fein gepulverter Gerbsäure, in 50 cm^3 Weingeist von 45% unter Hilfe von Wasserbadwärme gelöst, hinzugefügt, worauf sogleich ein gelber Niederschlag von basischer Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure entstand. Man leitete dann Wasserstoff durch den Kolben und seinen Inhalt, bis die Luft verdrängt war, goss eine Lösung von 4·5 *g* salzsauren Hydroxylamins in 50 cm^3 aufgekochten Wassers

[1] Für die zukünftigen Stickstoffbestimmungen bei diesen Verbindungen wird es angezeigt sein, der Substanz oder dem Kupferoxyd einen geeigneten Körper zur Beförderung der vollständigen Verbrennung beizumischen.

durch die Eingussröhre hinzu und erwärmte unter immerwährendem Durchleiten von Wasserstoff und unter häufigem Umschütteln bei 60—70° im Wasserbade vier Stunden lang. Noch warm wurde, um die Oximverbindung freizumachen, zur Bindung der Magnesia, verdünnte Salzsäure im Überschusse zugesetzt und noch eine halbe Stunde etwa im kochenden Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wurde gesammelt, vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Weingeist von 45% gelöst. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdampfen die braungefärbte amorphe Oximverbindung, deren Analyse Zahlen lieferte, die der Formel $C_{16}H_{15}NO_9 = C_6H_2(OCH_3)_2 OH CNOHC_6H(OH)_3COOH$ entsprachen.

0·2015 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·3886 *g* CO_2 und 0·0814 *g* H_2O.

0·3156 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei 746·6 *mm* B und 25·5° C. 10·25 cm_3 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	52·60	52·58
H_{15}	 15	4·12	4·48
N	 14	3·84	3·53
O_9	144	39·44	—
	365	100·00	

Die Oximverbindung hinterlässt ebenfalls bei der Verbrennung eine ausserordentlich schwer verbrennliche Kohle.[1]

Als 100 *g* Gerbsäure, je 10 *g* in geschlossenen Röhren, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bei 120—130° C. sechs Stunden lang erhitzt wurden, bestand nach dem Erkalten der Inhalt der Röhren aus einer roth gefärbten Flüssigkeit und einer grossen Menge ungelöster Anhydridverbindungen, deren Besprechung

[1] Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung musste, wie bei der vorigen Verbindung, der Inhalt der Röhre sehr lang und heftig geglüht werden, um eine der Rechnung annähernde Quantität Stickstoff zu bekommen, wobei ich ausdrücklich bemerke, dass man gegen das Ende der Verbrennungsröhre hin auf das frisch reducirte Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd folgen liess.

weiter unten folgen wird. Jene von diesen abfiltrirt, wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Abdampfen eine rothgefärbte Krystallmasse zurückliess. Diese wurde zwischen Filtrirpapier gepresst, das den rothen Farbstoff aufnahm und die ziemlich farblosen Krystalle krystallisirte man aus Wasser um. Das Gewicht der so gereinigten, jetzt farblosen Krystalle betrug gegen 2 *g*, die qualitativen Reactionen, die Krystallwasserbestimmung, der Schmelzpunkt (238—240°), sowie die Analyse derselben stellen ihre Identität mit der krystallisirten Gallussäure unzweifelhaft fest.

Im Laufe dieser Untersuchungen, welche schon mehrere Jahre erforderten, wurde, wie schon erwähnt, gefunden, dass aus den wässerigen Pflanzenauszügen die Ketongerbsäuren durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, als unlöslich in Wasser, ausgefüllt werden, zugleich fiel es bei den vielfach ausgeführten Verbrennungen derselben auf, dass grössere oder geringere Mengen Magnesia im Platinschiffchen als Asche bemerkt wurden. Diese Thatsachen zusammengehalten, führten zur Frage, ob nicht die Gerbsäuren einer chemischen Verbindung mit Magnesium ihre Leichtlöslichkeit im Wasser, welche ihnen in den Pflanzenzellen und deren wässerigen Auszügen zukommt, verdanken. Zur Beantwortung dieser Frage lag es nahe, vorerst das Verhalten der vorliegenden Gerbsäure gegen Magnesiumoxyd näher zu beobachten.

Es stellte sich nun bald heraus, dass die Gerbsäure mit Magnesium ein neutrales und weil sie mehrere Phenolhydroxyle enthält, verschiedene basische Magnesiasalze zu bilden vermag, genau so, wie es Büchner in den Annalen der Chemie u. Ph. 53, S. 204, von den Verbindungen der Gallussäure mit Magnesium beschreibt.

Das neutrale Magnesiumsalz wurde erhalten, als man 7 *g* (2 Moleküle) der Gerbsäure in einem halben Liter ausgekochten Wassers vertheilte und 0·4 *g* (1 Molekül) frisch gebrannte Magnesia hinzufügte. Man liess einige Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln stehen. Nach dem Erkalten fand sich eine klare, neutral reagirende, braune Lösung vor, von der ein Theil, im Wasserbade abgedampft, einen braungelben, amorphen Rückstand hinterliess. 0·5187 *g*

dieses bei 110° getrockneten Rückstandes hinterliessen nach dem Veraschen 0·0282 *g* MgO = 3·26% Mg. Die Formel $C_{16}H_{13}O_{9}$—Mg—$C_{16}H_{13}O_{9}$ enthält 3·32% Mg. Setzt man der Lösung des neutralen Salzes frisch gebrannte Magnesia hinzu, so entstehen hellgelb gefärbte Niederschläge basischer Verbindungen von verschiedenem Magnesiumgehalte, je nach der Menge der zugesetzten Magnesia. In der Wärme mit Salzsäure versetzt, fällt daraus die unveränderte Gerbsäure nieder. In Waser sind sie sehr schwer löslich. Zur Analyse wurden immer die auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen basischen Verbindungen, um etwa vorhandene ungebundene Magnesia zu entfernen, in sehr viel, oft 3—4 Liter Wasser gelöst und aus dem Filtrate nach dem Abdampfen dann wenigstens so viel Rückstand erhalten, um eine Magnesiumbestimmung ausführen zu können. So hinterliessen 0·3035 *g* eines derartigen, bei 110° C. getrockneten Rückstandes nach dem Veraschen 0·0635 *g* MgO = 12·55% Mg während die Verbindung $C_{16}H_{10}O_{9}$ — 4 Mg — $C_{16}H_{10}O_{9}$ 12·18% Mg, verlangt. 0·165*g* eines ein anderes Mal erhaltenen Rückstandes hinterliessen 0·0256*g* MgO = 9·30% Mg, während die Verbindung $C_{16}H_{11}O_{9}$—3 Mg—$C_{19}H_{11}O_{9}$ an Magnesium 9·40% berechnet.

Auch eine in Wasser noch leichter lösliche, übersaure Magnesiumverbindung lässt sich darstellen, wenn man der oben erwähnten Lösung von neutralem Magnesiumsalze, nachdem man sie auf dem Wasserbade erwärmt hat, so lange feingepulverte Gerbsäure zusetzt, als sich davon löst. Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung eingedampft, hinterlässt einen intensiv braungelb gefärbten Rückstand, von dem 0·8477 *g*, bei 110° getrocknet, nach dem Veraschen 0·0247 *g* MgO = 1·74% Mg zurückliessen. Die Verbindung $C_{16}H_{13}O_{9}$ — Mg — $C_{16}H_{13}O_{9}$ + $2(C_{16}H_{14}O_{9})$ verlangt 1·68% Mg.

Da die soeben besprochene, sowie die neutrale Magnesiumverbindung in Wasser leicht löslich, aber amorph sind, so war es mir bisher wenigstens nicht möglich, sie in dem gerbstoffreichen Extracte der Stieleiche von den zugleich vorhandenen Substanzen zu trennen und rein darzustellen. Es fehlt daher der directe Beweis dafür, dass in diesem Auszuge eine Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure vorhanden ist, wenn auch die

oben angeführten Thatsachen und die soeben nachgewiesene Existenz von derartigen Verbindungen dafür sprechen. Die vorliegende Gerbsäure gibt beim Trocknen im Luftbade bei 130 bis 135° C., sowie, wenn sie im geschlossenen Rohre mit Wasser allein bei 100° erhitzt wird, Wasser ab, das unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Nach der Analyse von derartig veränderter Gerbsäure sieht man, dass von zwei Molekülen der ursprünglichen Säure sich ein oder mehrere Moleküle H_2O, je nach der angewendeten Darstellungsart, abspalteten, das heisst, es haben sich Anhydride gebildet. Derartigen Anhydriden kommt nun die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit[1] zu, dass aus ihnen, während die unveränderte Gerbsäure im Apparate von Zeisel mit Jodwasserstoff gekocht, Jodmethyl abspaltet und in Folge dessen zuletzt Jodsilber gebildet wird, auf solche Weise keine Spur von Jodmethyl entsteht und daher auch kein Jodsilber. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure haben ebenfalls die Fähigkeit, beim Kochen aus den Ketongerbsäuren nicht mehr ersetzbares Wasser abzuspalten und Anhydride von einheitlicher Zusammensetzung zu erzeugen, welche durch Kochen mit HJ kein CH_3J zu erkennen geben. Diese Anhydridbildung ist ungemein charakteristisch für die Ketongerbsäuren und nur in Folge ihrer Constitution möglich. Ich habe schon bei den früher untersuchten Gerbsäuren ausführlich darauf aufmerksam gemacht und jedermann, der eine anhydridfreie Ketongerbsäure in die Hände bekommt, wird finden, dass diese Anhydridbildung ein greifbares Unterscheidungsmerkmal derselben gegenüber dem Tannin ist.

Wird die Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$ mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf freiem Feuer in einem offenen Kolben so lange gekocht, als ein rother Niederschlag entsteht, dieser dann vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysirt, so findet man Zahlen, die der Zusammensetzung $C_{32}H_{24}O_{16}$ entsprechen.

I. Es lieferten nämlich 0·2248 *g* bei 120° getrockneter Substanz 0·4738 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.

---

[1] Diese Eigenthümlichkeit kann bloss auf einem Bindungswechsel, worauf die Herren Herzig und Zeisel bei Phenoläther in letzter Zeit in ihren schönen Untersuchungen aufmerksam machen, beruhen. Diese Berichte, IX. 217 u. 882, X. 144.

II. 0·239 *g* ebenso getrockneter Substanz gaben 0·5075 *g* CO_2 und 0·0801 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{32}	384	37·83	57·55	57·90
H_{24}	 24	3·62	3·87	3·72
O_{16}	256	38·55	—	—
	664			

Es ergibt sich hieraus, dass zwei Moleküle Gerbsäure zwei Moleküle Wasser abgegeben haben. $2(C_{16}H_{14}O_9) - 2H_2O = C_{32}H_{24}O_{16}$. Diese Verbindung ist in Weingeist und Kaliumhydrat leicht löslich und entwickelt im Fr. Fuchs'schen Apparate Schwefelwasserstoff, enthält daher noch die Carboxylgruppen.

Wird dagegen die Gerbsäure in einer geschlossenen Röhre, wie oben bei der Darstellung der Gallussäure aus jener auseinander gesetzt ist, erhitzt, so erhält man zwei Anhydride, beide von ganz einheitlicher Zusammensetzung; das eine ist in Weingeist von 96% löslich und es kann das andere unlösliche durch Auskochen mit diesem Lösungsmittel von dem löslichen getrennt werden.

Die Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Weingeistes einen dunkelrothen Rückstand, der mit Kaliumsulfhydrat nach Fuchs noch SH_2 entwickelte, daher das Carboxyl noch enthielt.

Der Analyse unterworfen, wurden folgende Resultate erhalten, die dem Anhydrid die Zusammensetzung $C_{32}H_{20}O_{14}$ zuschreiben.

0·1884 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·4224 *g* CO_2 und 0·0562 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{32}	384	61·14	61·14
H_{20}	 20	3·19	3·32
O_{24}	224	35·67	—
	628	100·00	

Zwei Moleküle Gerbsäure haben demnach vier Moleküle verloren.

$$2(C_{16}H_{14}O_9)-4H_2O=C_{32}H_{20}O_{14}.$$

Das in kochendem Weingeist unlösliche Anhydrid hatte eine schwarze Farbe, löste sich nicht in Kaliumhydrat und entwickelte mit Kaliumsulfhydrat nicht die geringste Spur von SH_2 mehr. Nach dem Resultate der Analyse kommt dem Anhydrid die Zusammensetzung $C_{32}H_{18}O_{13}$ zu.

0·1695 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·3904 *g* CO_2 und 0·0455 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{32} 384	62·95	62·81
H_{18} 18	2·95	2·98
O_{13} 208	34·10	—
610	100·00	

Es haben demnach zwei Moleküle Gerbsäure fünf Moleküle Wasser nach folgender Gleichung verloren:

$$2(C_{16}H_{14}O_9)-5H_2O=C_{32}H_{18}O_{13}.$$

Die aufgelöste Formel hätte demnach, wenn man den stattfindenden Bindungswechsel der Methyle nicht berücksichtigt, folgende Gestaltung:

$$\begin{array}{llllll} C_6H_2\diagdown & OCH_2\,OCH_3 & CO\,C_6H= & \diagdown & CO \\ \quad > & \text{———————}O & & >O\;O\;O & O \\ C_6H_2\diagup & OCH_2OCH_3 & CO\,C_6H= & \diagup & CO \end{array}$$

und lässt den Schluss zu, dass in der unveränderten Gerbsäure von der Formel $C_{16}H_{14}O_9$ vier Phenolhydroxyle vorhanden sind.

Schliesslich bleibt übrig, den Beweis zu liefern, dass zwei Methoxyle in der Gerbsäure vorhanden sind und welche Stellung ihnen zufällt.

Nach dem von Zeisel angegebenen Verfahren kann die Anwesenheit von Methoxyl in der vorliegenden Gerbsäure auf die anschaulichste Weise nachgewiesen werden. Man sieht sehr bald, nachdem die kochende Jodwasserstoffsäure auf die Gerb-

säure eingewirkt hat, die gewünschte krystallinische Silberverbindung aus der weingeistigen Silbernitratlösung sich ausscheiden. Jedoch bleibt das Gewicht des aus dieser dargestellten Jodsilbers um die Hälfte etwa zurück gegen dem, welches die Rechnung verlangt, wenn man in einem Molekül Gerbsäure zwei Methoxyle annimmt. Bei mehreren angestellten Versuchen wurde immer dasselbe Resultat wahrgenommen, welches durch nichts anderes als durch einenBindungswechsel verursacht werden kann. Dassjedoch in der angewendeten Gerbsäure zwei Methoxyle vorhanden sind, lässt sich auf eine andere Weise verificiren. Man behandelt zu diesem Zwecke etwa 30 *g* der Gerbsäure mit 300 *g* einer Salzsäure, die durch Mischen von 100 *g* concentrirter Salzsäure mit 200 *g* Wasser bereitet ist, in einem Kolben auf dem kochenden Wasserbade, häufig umschüttelnd, 3—4 Tage lang und dampft in einer Schale, ebenfalls auf dem Wasserbade, zur Trockene ein, bis alle Salzsäure entfernt ist. Den Rückstand nimmt man mit vielem Wasser auf, dem 5% Weingeist beigemengt sind. Die unveränderte, braunrothe Gerbsäure bleibt beim Filtriren zurück und das Filtrat ist durch eine gelöste Gerbsäure rein gelb gefärbt, die, wie unten aus den Zahlen ihrer Analysen zu ersehen ist, ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Man dampft das Filtrat zur Trockene ein. Ist der Rückstand rein intensiv gelb, so ist die neue Gerbsäure einheitlich, hat jener dagegen eine graugelbe Farbe, so ist ihr noch von der ursprünglichen Gerbsäure beigemischt. In diesem Falle wiederholt man das Lösen in immer weniger 5% Alkohol enthaltendem Wasser, das Filtriren und Abdampfen, bis der Rückstand die intensiv rein gelbe Farbe besitzt.

Wird die so bereitete Gerbsäure der Analyse unterworfen, so zeigt sie folgende Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{12}O_9 = C_6H_2OCH_3(OH)_2COC_6H(OH)_3COOH.$$

I. 0·2104 *g* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·4104 *g* CO_2 und 0·0666 *g* H_2O.

II. 0·2068 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten 0·4055 *g* CO_2 und 0·0715 *g* H_2O.



	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{15}....180	53·57	53·35	53·48
H_{12}.... 12	3·57	3·51	3·83
O_9 144	42·86	—	—
336	100·00		

Auch bei dieser Gerbsäure sieht man in dem Apparate von Zeisel beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure aus der weingeistigen Silbernitratlösung den erwarteten Silberniederschlag sich absetzen, aber das daraus dargestellte Jodsilber erreicht an Gewicht nicht die Quantität, wie es die Theorie verlangt.

Auffallend ist der Farbenwechsel an der Gerbsäure durch den Verlust eines Methoxyls, von braunroth bis gelb.

Was die Stellung der beiden in der Gerbsäure existirenden Methoxyle betrifft, sind verschiedene Fälle möglich. Einmal kann in jedem Gallussäurereste ein Methoxyl oder beide in einem Gallussäurereste, entweder benachbart oder in der Metastellung vorhanden sein und drittens kommt im letzteren Falle die Frage hinzu: in welchem der beiden Reste?

Zur wenigstens theilweisen Aufklärung in dieser Sache wurden vorläufig Versuche mit der Absicht unternommen, um einen Phenoläther aus der Gerbsäure gewinnen zu können. Zu diesem Zwecke wurde eine basische, gerbsaure Magnesiumverbindung, einmal mit und dann auch ohne Zinkpulver, der trockenen Destillation unterworfen. In beiden Fällen resultirte als Destillationsproduct neben Wasser eine phenolartig, nicht unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit, die sich in wässeriger Kaliumhydratlösung nicht löste, aber in so kleiner Menge, dass eine ernstliche analytische Untersuchung unterbleiben musste. Es ist nothwendig, mit einer weit grösseren Menge von der Magnesiumverbindung die trockene Destillation zu wiederholen.

Stellt man die Resultate der angeführten Versuche zusammen, so findet man hinlänglich Belege dafür, dass der Gerbsäure aus dem Holze der slovenischen Stieleiche die empirische Formel $C_{16}H_{14}O_9$ zukommt und dass sie eine Ketonsäure ist mit der Constitutionsformel $C_6H_2(OCH_3)_2OHCOC_6H(OH)_3COOH$,

jedoch mit dem Vorbehalte, dass die Orte der Methoxyle, wie sie in der Formel aufgeführt sind, noch nicht begründet sind.

Der Vollständigkeit halber ist es nothwendig, an das Bindungsortsverhältniss der beiden Gallussäurereste als Ketonsäure zu erinnern, zu dessen Feststellung jedoch in der vorstehenden Untersuchung durchaus kein Anhaltspunkt zu finden ist. Aufschluss darüber geben vielleicht die Oxydationsproducte, welche bei der Behandlung der Gerbsäure mit den bekannten Oxydationsmitteln entstehen, und die kennen zu lernen ich mir schon desshalb vorgenommen habe, weil zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren in den Pflanzenauszügen bei den Pflanzenphysiologen und technischen Gerbstoffchemikern die Oxydation mit Chamäleonlösung sehr beliebt ist. Jedenfalls ist nach der Theorie die Bindung in der besprochenen Ketonsäure nur in der Ortho- und Metastellung möglich.

XVIII. SITZUNG VOM 18. JULI 1889.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von den Statthaltereien von Ober- und Niederösterreich vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen der Eisbildung auf der Donau während des Winters 1888/89.

Das w. M. Herr Regierungsrath E. Mach übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, Privatdocenten an der k. k. deutschen Universität in Prag, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Das w. M. Herr Regierungsrath L. Boltzmann übersendet folgende vier Abhandlungen:

1. „Feldstärkemessungen an einem Ruhmkorff'schen Elektromagneten", von Dr. Paul Czermak und Dr. Victor Hausmaninger.

2. „Über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante tropfbarer Flüssigkeiten von deren Temperatur", von Victor Fuchs.

3. „Über Faltenpunkte", von D. J. Korteweg.

4. „Über die Art der Elektricitätsbewegung im galvanischen Lichtbogen", von H. Luggin.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann „Über Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner vier Arbeiten aus dem Grazer Universitätslaboratorium:

1. „Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate," von Dr. Otto Srpek.
2. „Notiz über das Phloroglucin," von Prof. Z. H. Skraup.
3. „Über das Kynurin," von Z. H. Skraup.
4. „Über das Codeinmethyljodid," von Z. H. Skraup und D. Wiegmann.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium von Dr. C. Pomeranz ausgeführte Arbeit „Über das Methysticin" I.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Exner: „Über die kleinen Höfe und die Ringe behauchter Platten".

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführte Untersuchung: „Über das Athmungscentrum, insbesondere des Kehlkopfes."

Herr Dr. Alfred Rodler, Assistent am geologischen Museum der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über *Urmiatherium Polaki*, einen Sivatheriden aus dem Knochenfeld von Maragha."

Herr Prof. Dr. E. Lippmann überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss einiger Derivate des Oxychinolins."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht zwei im I. chemischen Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins".
2. „Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure". Diese Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Dr. H. Strache ausgeführt.

Über Alkylirung von *o*-Oxychinolin

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Professors E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Die Einwirkung von Alkyljodiden (Alkylirung) auf das Oxychinolinmolekül konnte, vom theoretischen Standpunkt betrachtet, in der Weise stattfinden, dass sich das Jodid an den dreiwerthigen Stickstoff im Pyridinring anlagert, um analog der Salzbildung ein Oxychinolinjodmethylat zu bilden. Wie nachfolgende Versuche beweisen mögen, findet jedoch diese Reaction in einer von dieser Anschauung abweichenden Weise statt, indem allerdings sich zuerst Jodmethylat bildet, in demselben aber eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff stattfindet, während umgekehrt der Wasserstoff der Hydroxylgruppe an Stelle der Methylgruppe tritt, um das Jodhydrat des Methoxychinolins zu bilden, das sich mit einem zweiten Molekül Oxychinolinjodmethylat zu der molecularen Verbindung Jodhydrat des Methoxychinolins, Oxychinolinjodmethylat vereinigt:

2 (HO, NCH_3J) = (CH_3O, NHJ) + (HO, NCH_3J)

Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat-Jodhydrat.

Erhitzt man molekulare Mengen von Methyljodid und Oxychinolin unter Druck auf 100° C. bei Gegenwart von Methylalkohol einige Stunden, so wird der flüssige Kolbeninhalt nach stattgefundener heftiger Reaction in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt,

die in theoretischer Ausbeute entsteht. Dieselbe wird, nachdem sie abgesaugt worden, mit wenig H_2O gewaschen und dann durch Umkrystallisiren aus diesem Mittel in schönen citronengelben Nadeln erhalten. Dieselben sind in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, noch schwieriger löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther. Durch langsames Verdunsten erhielt man wohl ausgebildete Krystalle, deren Messung Herr stud. phil. Oskar Jolles im hiesigen mineralogischen Museum des Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Er theilt uns hierüber freundlichst Folgendes mit:

Tafelförmige Krystalle von weingelber Farbe, 2—9 *mm* gross, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend. Vorzugsweise treten Pinakoidprismen- und Domenflächen, und zwar alle ziemlich gut ausgebildet, auf. Zur krystallographischen Bestimmung wurde ein gut ausgebildeter Krystall benützt. Die Pinakoid- und Prismenflächen zeigten ziemlich gute Signale, während bei der Domenfläche dasselbe kaum sichtbar war.

Die mittleren Werthe aus mehreren Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Indices der Flächen *a* (100), *b* (010), *c* (001), *m* (110) und *d* (0$\bar{1}$1) sind.

Kante	Gemessen	Mittl. Messungsfehler
a : *m*	51°27'	1'20"
m : *b*	42° 7'10"	33"
b : *a'*	86°31'	1'20"
a' : *m'*	51°31'	20"
c : *b*	83°54'50"	1'30"
a' : *c*	118°18'50"	1'46"
c : *a*	61°33'50"	1'30"
m : *c*	66°27'50"	1'30"
c : *d*	28° 8'30"	21' 5"

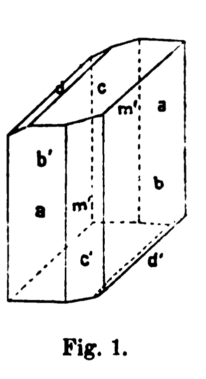


Fig. 1.

Der Krystall ist triklin. Das Axenverhältniss $a:b:c =$ $= 1\cdot31863 : 1\cdot00000 : 0\cdot57758$. Die Neigungswinkel sind: $\xi = 119°6'29"$, $\eta = 98°53'38"$, $\zeta = 82°35'30"$. Eine Schwingungsrichtung auf *b* (010) ist nahe parallel der Kante *b/c* Dichroismus wenig bemerkbar.

Der Zersetzungspunkt des **Jodids** liegt bei 143° C. Das Jod erscheint, wie dies auch unsere Structurformel ausdrückt, im Molekül in zwei verschiedenen Weisen gebunden, als Jodwasserstoffsäure, die leicht durch Ammon, Soda abgespalten wird, während das zweite Jodatom nur durch Silberoxyd eliminirt werden kann.

Man hat es also hier mit einem Jodhydrat eines Ammoniumjodids zu thun.

0·4518 *g* wasserhältiger Substanz gaben mit Kalk geglüht, mit Salpetersäuse neutralisirt etc., 0·3482 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ+2H_2O$
J.....41·65	41·64

0·5903 *g* wasserhältiger Substanz verloren bei 105—10° C. 0·034 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ+2H_2O$
H_2O....5·75	5·90

0·3568 wasserfreies Jodid gaben mit CaO geglüht 0·2931 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ$
J.....44·39	44·25

Chlorhydrat. Das dieser Jodverbindung correspondirende salzsaure Salz wurde durch Kochen der ersteren mit überschüssigem Chlorsilber und Wasser erhalten. Rothe in H_2O leicht lösliche Kryställchen.

0·4266 *g* verloren bei 110° C. getrocknet 0·09*g* H_2O und gaben mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, 0·3137 *g* AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3Cl+HCl+5H_2O$
Cl ....18·19	18·15
H_2O ...19·47	19·12

Platindoppelsalz. Dasselbe wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, Absaugen etc. erhalten und krystallisirt in orangerothen, kleinen Prismen,

die dem rhombischen System angehören dürften, die sich bei 248° C. zersetzen.

0·2902 *g* verloren bei 130° 0·0143 *g* H_2O.

0·2759 *g* wasserfreie Substanz lieferten geglüht 0·0736 *g* Platin.

0·328 *g* gaben, mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, etc. 0·3865 *g* ClAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2+H_2PtCl_6+2H_2O$
H_2O	4·92	4·71

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2+H_2PtCl_6$
Pt	26·67	26·74
Cl	29·17	29·28

Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat. Versetzt man das oben beschriebene Jodhydrat mit der hinreichenden MengeAmmon oder Soda, so erhält man orangerothe, in kaltem H_2O schwer, in heissem leicht, in Äther unlösliche Nadeln, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben lösen sich in HCl und JH, um die oben beschriebenen Verbindungen zu regeneriren. Sie sind in verdünnten Alkalien leicht löslich, was wohl zu einer Annahme einer Hydroxylgruppe berechtigen mag. Wenn man eine gewogene Menge dieser Krystalle in wenig H_2O suspendirt und eine verdünnte Kalilösung von bekanntem Titre hinzufügt, so ist scharf ein Molekül Kalihydrat zur Lösung der Substanz nöthig, was auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe deutet. Ob die Methoxylgruppe nach dem Verfahren von Zeisel sich hier bestimmen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Mit concentrirter Kalilauge wird dieses Jodid theilweise verharzt, während unter den Zersetzungsproducten das später zu besprechende Ammoniumhydroxyd durch seine charakteristische Färbung des Cloroforms erkannt werden konnte.

I. 0·1577 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3124 *g* CO_2 und 0·0665 *g* H_2O.

II. 0·366 *g* lieferten mit CaO geglüht, angesäuert etc. 0·1913 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_2O_2J$
C	54·19	53·81
H	4·68	4·21
J	28·22	28·47

Wird nun dieses rothe Jodid neuerdings mit Jodmethyl einige Zeit unter Druck erhitzt, so erhält man das Jodmethylat des Methoxychinolins - Oxychinolinjodmethylat $C_9H_6NCH_3OCH_3J +$ $+ C_9H_7NOCH_3J$ in gelben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus H_2O gereinigt werden konnten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2+2H_2O$
H_2O	5·89	5·76

0·375 *g* wasserfreier Substanz lieferten, mit CaO geglüht, angesäuert etc., 0·3815 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2$
J	43·48	43·19

Methoxychinolin - Oxychinolinammoniummethylhydrat. Wird das Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat in H_2O gelöst und mit der berechneten Menge Silberoxyd entjodet, so färbt sich die wässerige Lösung intensiv roth. Dieselbe muss zur Isolirung der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt werden, da sie sich selbst auf dem Wasserbade zersetzt. Man erhält so kleine, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Kryställchen, welche rasch CO_2 anziehen und die Haut schlüpfrig machen, Silberlösung reduciren, in Äther vollkommen unlöslich, dagegen in Chloroform sich mit blauvioletter Farbe lösen.

0·1556 *g* trockener Substanz lieferten 0·3490 *g* CO_2 und 0·095 *g* H_2O.

0·4247 *g* verloren bei 102° C. 0·0607 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_3$
C	61·17	61·56
H	6·78	6·66

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_3+3H_2O$
H_2O..14·29%	13·84

Aus dem Hydrat konnte mit HCl und HJ das früher besprochene Chlorid und Jodid regenerirt werden. Aus dem ersteren wurde ein Platinsalz, welches mit dem oben beschriebenen vollkommen identisch war, erhalten. Es zersetzte sich bei 248—50° C. Das so regenerirte Jodid schmolz bei 144° C. und war in allen Stücken mit jenem identisch, welches als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Präparates diente.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das Jodid $C_{20}H_{19}N_2O_2J$.

Wenn die Structur des vorher beschriebenen Jodids des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylats wirklich die angegebene war, so sollte durch entsprechende Hydrirung das Molekül in Kairin und Tetrahydromethoxychinolin zerfallen.

$$C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HCl+8H =$$
$$= C_9H_{10}NCH_3O+C_9H_9HONCH_3HCl+HJ.$$

In die salzsaure Lösung des Jodids wurde die berechnete Menge Zinn eingetragen, was sechs Stunden in Anspruch nahm, das Zinndoppelsalz durch Absaugen isolirt, durch H_2S entzinnt, die wässerige Lösung eingeengt, wobei sie sich rothbraun färbte, mit Soda neutralisirt und das gebildete Kairin mit Harz gemengt, mit Äther ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohkairin war desshalb rothbraun gefärbt und veränderte sich beim Liegen an der Luft. Durch vorsichtiges Sublimiren im Wasserstoffstrom bei 100° C. erhielt man es in prachtvollen, glänzenden Nadeln, die bei 114° C. schmolzen; mit Natriumnitrit gaben sie eine rothgelbe Färbung und erwiesen sich vollkommen identisch mit der von O. Fischer beschriebenen Kairinbase.

I. 0·1373 *g* 0·3406 *g* gaben CO_2 und 0·088 *g* H_2O.

II. 0·1774 *g* gaben bei 21° C. und 745 *mm* Barometerstand 14 cm^3 feuchtes Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	
C...	73·54	—	—	73·61
H...	7·74	—	—	7·97
N...	—	—	9·07	8·58

Alle Versuche, aus den verschiedenen Lösungen das erwünschte Hydromethoxychinolin zu isoliren, blieben erfolglos, wahrscheinlich verharzt es bei der Hydrirung.

Ebensowenig führten Versuche, den noch freien Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch einen Alkylrest, wie Methyl Äthyl, oder Säurerest, wie Benzoyl Acetyl, zu substituiren, zum Ziel. Stets fand ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Schmieren statt, und man erhielt den Essigsäure- oder Benzoesäureäther des Oxychinolins, welche Verbindungen durch ihren Schmelzpunkt Eigenschaften identificirt werden konnten. Ebenso wird das Jodid durch vorsichtiges Erhitzen im Ölbad auf 200° C. in harzartige Körper, Jodmethyl und Oxychinolin gespalten.

Äthoxychinolin-Oxychinolinjodäthylat. Wurde *o*-Oxychinolin mit Äthyljodid einige Stunden unter Druck auf 100° C. erhitzt, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche ohne Zweifel das Jodhydrat dieser Verbindung gelöst enthält. Mit Alkalien erhält man eine Fällung rother Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 202° C. schmolzen.

I. 0·1621 *g* gaben 0·3303 *g* CO_2 und 0·0717 *g* H_2O.

II. 0·3581 *g* gaben, mit Kalk geglüht, angesäuert, mit Silbersalpeter gefällt, 0·1747 *g* Jodsilber.

III. 0·24 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·1187 *g* Jodsilber.

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{23}N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C...	55·57	—	—	55·69
H...	4·9	—	—	4·85
N...	—	26·54	26·55	26·79

Wird das Jodid bei Gegenwart von H_2O lange Zeit mit AgCl gekocht, so erhält man das entsprechende Chlorid

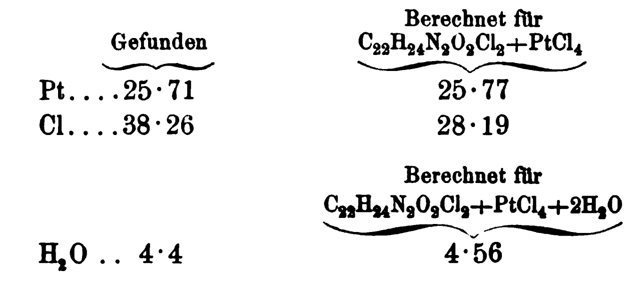
$$C_2H_5OC_9H_6N + C_9H_7NOC_2H_5Cl + HCl.$$

Dieses gibt mit Platinchlorid und hellgelbe krystallinische Fällung, die, abgesaugt, analysirt wurde.

I. 0·2635 *g* lufttrockenen Salzes verloren bei 130 *g* 0·0116 *g* H_2O.

II. 0·2535 *g* wasserfreie Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0652 *g* Platin.

III. 0·364 *g* gaben, mit CaO geglüht, 0·4160 *g* AgCl.



	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2+PtCl_4$
Pt	25·71	25·77
Cl	38·26	28·19

		Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O	4·4	4·56

Auch bei dieser Äthylverbindung gelang es nicht durch Hydrirung das Hydroäthoxychinolin zu isoliren. Das dem Kairin analoge Äthyloxychinolintetrahydrür war auch hier stets von harzigen Beimengungen begleitet.

Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

I. Abhandlung.

Oxydation von Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure.

Gelegentlich einer Darstellung der Trimethylessigsäure nach der Angabe von Friedel und Silva[1] durch Oxydation des Pinakolins vermittelst Kaliumbichromat-Schwefelsäure fand ich, dass trotz fünfzigstündigen Kochens am Rückflusskühler und trotz der von mir angewendeten stärkeren Concentration dieses Oxydationsgemisches ein bedeutender Theil (circa 25%) des Pinakolins noch unzersetzt blieb, während die Hauptmenge wohl zu Trimethylessigsäure, daneben aber auch zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wurde.

Vorzüglich die langsame Einwirkung von Chromsäure auf Pinakolin bewog mich, die Oxydation mit einem anderen Oxydationsagens zu versuchen. Das Kaliumpermanganat blieb in neutraler Lösung selbst in der Hitze so gut wie ohne Einwirkung. Ich versuchte daher in alkalischer Lösung den Versuch auszuführen.

Gegen Erwarten wurde das Pinakolin dadurch nur zum kleinen Theile zu Trimethylessigsäure oxydirt, während das

[1] Compt. rend. 1873.

Hauptproduct der Reaction aus einer Säure $C_6H_{10}O_3$ bestand, die sich, wie hier gezeigt werden soll, unzweifelhaft als die bis jetzt unbekannte Trimethylbenztraubensäure erwies.

Darstellung der Trimethylbrenztraubensäure.

Zu je 20 Theilen im Wasser suspendirten Pinakolins wurde allmählich eine Lösung von 63 Gewichtstheilen $KMnO_4$ und 20 Theilen NaOH in 2 Liter Wasser zufliessen gelassen. Beide Flüssigkeiten hatten Zimmertemperatur und erwärmten sich während des Processes beiläufig auf die Blutwärme. Die Farbe der Kaliumpermanganatlösung schlug beim Vermischen sofort ins Grüne, es dauerte aber selbst unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden (4—6), bis sich der Braunstein vollständig abgeschieden und die darüber stehende Flüssigkeit farblos wurde. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, der Braunstein selbst einigemal mit Wasser extrahirt und die farblosen Filtrate vorerst mit der zur Neutralisation nöthigen Menge H_2SO_4 versetzt.

Dieses auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat wurde hierauf mit dem Reste der Schwefelsäuremenge, die dem KOH des Kaliumpermanganates und den 20 *g* NaOH äquivalent ist, versetzt, wodurch die Gesammtmenge der organischen Säure in Freiheit gesetzt wurde. Letzere wurde der wässerigen Lösung mit alkoholfreiem Äther bis zur Erschöpfung entzogen. Der Äther hinterlies nach der Destillation aus dem Wasserbade eine stark saure Flüssigkeit, die nach längerem Stehen an einem kühlen und trockenen Orte krystallinisch erstarrte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge schied noch ein- bis zweimal neue Krystallmengen ab, die mit der ersteren Fraction vereinigt wurden. Das scharf ausgepresste und bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Äther umkrystallisirte Product schmolz bei 90—91° C.

Die Verbrennung desselben mit Bleichromat ergab folgendes Resultat:

I. 0·2473 *g* Substanz lieferten 0·5012 CO_2 und 0·1709 H_2O.

II. 0·2687 *g* Substanz gaben 0·5485 CO_2 und 0·1867 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
	I	II	
Kohlenstoff	55·36	55·67	55·37
Wasserstoff	7·68	7·70	7·71
Sauerstoff	—	—	36·92
			100·00

Die zu den beiden vorstehenden Analysen verwendete Substanz entstammte verschiedenen Bereitungen.

Die Säure besteht aus kleinen, nicht messbaren, zugespitzten, farblosen Prismen von eigenthümlich sauerem Geruch. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Äther löslich, etwas schwieriger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlormethan. Zum Umkrystallisiren erwies sich der Äther am vortheilhaftesten. Die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 90—91° C.; einmal jedoch geschmolzen und wieder erstarrt weist sie einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt auf. (87—89° C.)

Unterwirft man die Trimethylbrenztraubensäure der Destillation, sei es bei gewöhlichem, sei es bei vermindertem Druck, so erhält man ein flüssiges Destillat, welches nur durch Abkühlung und Einwerfen von Krystallen zum Erstarren zu bringen ist. Das erstarrte Destillat hatte den Schmelzpunkt der einmal geschmolzenen Säure. Wiewohl darauf geachtet wurde, konnte während der Destillation eine Abspaltung der Kohlensäure nicht nachgewiesen werden. Sie siedet daher auch bei gewöhnlichem Druck wesentlich unzersetzt. Der Siedepunkt wurde bei 185°—185·5° C beobachtet (corr. Fadenreduction bei einem Drucke von 747·4 *mm* beträgt 3·7°). Mit Silberoxyd gekocht findet eine Reduction des Silberoxyds unter Spiegelbildung statt.

Erwägt man, dass die Verbindung aus Pinakolin, das ist Trimethylcarbinmethylketon, durch Oxydation entstanden ist, dass sie sich, wie weiterhin gezeigt werden soll, wie eine einbasische Säure erweist, welche ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin zufolge ausser der Carboxylgruppe ein Carbonyl enthält und endlich, dass durch ihre noch zu besprechende Überführung in Trimethylessigsäure die Gegenwart der Trimethyl-

carbingruppe festgestellt erscheint, so kann man diesen Körper nicht anders denn als Trimethylbrenztraubensäure ansprechen und ihm die Structurformel zugestehen:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Neben der Trimethylbrenztraubensäure wurde bei der Oxydation des Pinakolins auch die Trimethylessigsäure nachgewiesen. Wenn man nämlich nach Entfernung der abgeschiedenen Ketonsäure, deren Ausbeute im günstigsten Falle 60% betrug, die saueren Mutterlaugen der fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man eine bei 163—165° C. siedende Hauptfraction, die sowohl durch diesen Siedepunkt als auch die Analyse des Calciumsalzes als Trimethylessigsäure zu identificiren ist.

Die Analyse des Kalksalzes ergab das Resultat:

0·3848 *g* des wiederholt ausgepressten Salzes gaben 0·1568 *g* Ca SO_4, entsprechend 0·0461 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca+5H_2O$
Ca	11·98	12·04

Phenylhydrazon-Trimethylbrenztraubensäure.

Zum Nachweise der Ketonnatur der Trimethylbrenztraubensäure bediente ich mich des für ähnliche Zwecke so oft angewendeten Phenylhydrazinacetats. Zu diesem Zwecke wurde die Trimethylbrenztraubensäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung des Phenylhydrazinacetates im Überschusse versetzt. Es trat vorerst eine milchige Trübung, bald aber eine krystallinische Abscheidung von gelben Kryställchen ein, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so die Verbindung in Form von schwach gelblich gefärbten langen Nadeln, die bei 157—158° C. unter Aufbrausen und Entwickelung eines

Gases, das höchst wahrscheinlich Kohlensäure sein dürfte, zu einer nicht wieder erstarrenden Flüssigkeit, die sowohl durch den Geruch als auch durch ihr Verhalten zu NaOCl als Anilin erkannt wurde, schmolzen.

Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ N \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C.(CH_3)_3 \\ | \\ C = N - N \\ | \\ COOH \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + H_2O.$$

Die Analyse dieses Condensationsproductes ergab folgende Zahlen:

I. 0·2542 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6103 *g* Kohlensäure und 0·1614 *g* Wasser.

II. 0·1813 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4345 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Wasser.

III. 0·3275 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0418 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2$
	I	II	III	
Kohlenstoff...	65·46	65·36	—	65·41
Wasserstoff...	7·04	7·44	—	7·28
Stickstoff	—	—	13·03	12·72

Behufs Zurückgewinnung der Trimethylbrenztraubensäure aus diesem Condensationsproducte, wurde letzteres mit 20-procentiger HCl — eine schwächere Säure schien ohne Einwirkung zu sein — bis zur vollständigen Lösung unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach etwa zwei Stunden war die Einwirkung vollendet und die Lösung erstarrte beim Erkalten. Letztere wurde mit der doppelten Menge Wassers versetzt und der Destillation unterworfen. Im Destillate war neben einer Säure ein intensiv riechendes Öl wahrzunehmen, das, nach der Neutralisation der ersteren mit Baryumcarbonat und abermaliger Destillation isolirt, durch Reduction einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen aldehydartigen Charakter verrieth. Höchstwahrscheinlich dürfte

das Aldehyd der Trimethylessigsäure vorgelegen haben. Die Säure, aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure isolirt und mit Äther extrahirt, gab eine Phenylhydrazinverbindung, die durch ihren Schmelzpunkt als das Condensationsproduct der Trimethylbrenztraubensäure charakterisirt wurde. Während E. Fischer und O. Hess[1] durch eine ähnliche Behandlung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure die Brenztraubensäure nicht zurückgewinnen konnten und zu Indolderivaten gelangten, war im vorliegenden Falle wenigstens eine theilweise Zurückgewinnung möglich.

Einige Salze der Trimethylbrenztraubensäure.

Das Calciumsalz wurde dargestellt, indem die wässerige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, das durch Glühen des Calciumoxalates erhalten wurde, in der Wärme digerirt wurde. Das Filtrat schied beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure das Salz als eine asbestartige, weisse Krystallmasse, die in Wasser leicht löslich ist, ab. In diesem Zustande besitzt das Salz die Zusammensetzung $(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O$, von welchem Krystallwasser $1^1/_2$ Moleküle bei 120° C., der Rest nicht einmal bei 160° C. abgegeben wird.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·2466 vacuumtrockener Substanz verloren bis 120° C. erhitzt 0·0182 *g* vom ursprünglichen Gewichte und hinterliessen beim Glühen 0·0447 CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\{(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O\} - 1^1/_2H_2O$
Gewichtsverlust	7·37	7·66

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O$
Calcium	11·31%	11·37

Bei der Elementaranalyse erhielt ich:

I. 0·3868 *g* der bei 120° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben 0·6220 *g* Kohlensäure und 0·2105 *g* Wasser.

---

[1] B. 17. 559.

II. 0·3544 *g* ebenderselben Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0681 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca+1^1/_2H_2O$.
	I	II	
Kohlenstoff....	43·89	—	44·30
Wasserstoff....	6·05	—	6·46
Calcium	—	12·02	12·47

Das Natriumsalz wurde durch genaues Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit reinem Natriumcarbonat erhalten. An der Luft einer langsamen Verdunstung ausgesetzt schieden sich mehrere Centimeter lange, farblose, durchsichtige Platten ab, die in Wasser leicht löslich sind. Die wiederholt abgepressten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 100° C. nur wenige Milligramme, so dass auf Grund der nachstehenden Analyse das Salz als krystallwasserfrei anzusprechen ist.

0·4990 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·2285 *g* Na_2SO_4. Das Gewicht der abgepressten Substanz hatte betragen 0·5031 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_3Na$
Natrium.....	14·81	15·12

Das Silbersalz. Die mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Lösung der Säure wurde mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung des Silbersalzes in Form von glänzenden Schuppen, die unter dem Mikroskop betrachtet, als kleine Rhomben erscheinen.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·2096 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0949 *g*. metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$
Silber	45·27	45·57

Eine neutrale Lösung von trimethylbrenztraubensauerem Ammon gab mit Zinknitrat einen weissen, nicht eben deutlich krystallinischen, mit Kupfernitrat einen blauen deutlich krystallinischen Niederschlag.

Oxydation der Trimethylbrenztraubensäure.

a) Oxydation mit Silberoxyd. 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde mit mehr als der dreifachen Menge Silberoxyds am Rückflusskühler, der mit einem mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat (der wieder seinerseits gegen die Kohlensäure der Athmosphäre durch einen Kaliapparat geschützt war) in Verbindung stand, unter stetem Durchleiten von kohlensäurefreiem Luftstrom durch sechs Stunden erhitzt. Ein bedeutender Niederschlag von Baryumcarbonat bewies die Bildung von Kohlensäure.

Das gewonnene Silbersalz wurde analysirt.

0·2038 *g* des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·1043 *g* metallischen Silbers, entsprechend 51·17% Ag.

Für die Bildung der Trimethylessigsäure berechnet sich 51·67% Ag. Diese Zahl beweist die glatte Oxydation der Trimethylbenztraubensäure zu Trimethylessigsäure.

b) Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure. Die wässerige Lösung der Trimethylbrenztraubensäure wird bereits durch verdünnte Chromsäurelösungen schon beim gelinden Erhitzen ziemlich rasch oxydirt. Nach Verlauf einiger Minuten war bereits eine rein grüne Färbung des Reactionsgemisches aufgetreten. Ich liess auf je 3 Moleküle der Säure je ein Molekül Kaliumbichromat und 4 Moleküle Schwefelsäure, letzteres Oxydationsgemisch in 1%iger Lösung, einwirken. Den Mengenverhältnissen der Ingredienzen war die Gleichung:

$$3C_6H_{10}O_3+K_2Cr_2C_7+4H_2SO_4=3C_5H_{10}O_2+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+ +3CO_2+4H_2O$$

zu Grunde gelegt.

Die Kohlensäure wurde wie beim vorangehenden Versuche nachgewiesen. Der Rückstand wurde aus dem Ölbade abdestillirt und die Menge der übergegangenen Säure durch Titration bestimmt.

Die aus 0·5 *g* der Trimethylbrenztraubensäure entstandene, mit Wasserdampf flüchtige Säure verlangte 0·1959 *g* Natriumhydrat zur Neutralisation, während vorstehende Gleichung 0·1961 *g* erwarten lässt.

Das so gebildete Natriumsalz gab mit essigsaurem Phenylhydrazin gar keine Trübung, wodurch die vollständige Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure erwiesen ist. Das Natriumsalz wurde durch Hinzufügung einer zur völligen Zerlegung ungenügenden Menge Schwefelsäure in zwei Fractionen zerlegt und die so isolirten Säurefractionen mit Silberoxyd gekocht. Die Untersuchung der Silbersalze bewies, dass reines trimethylessigsaueres Silber vorlag:

I. Fraction: 0·2528 *g* Silbersalz gaben beim Glühen 0·1304 *g* Silber, entsprechend 51·58 % metallischen Silbers.

II. Fraction: 0·2523 *g* des Salzes hinterliessen 0·1295 *g* Silber, entsprechend 51·33 % metallischen Silbers.

Die Theorie verlangt für das trimethylessigsaure Salz 51·67 % metallischen Silbers.

Eine Spiegelbildung wurde während des Kochens mit Silberoxyd nicht beobachtet. Um eine etwaige pulverige Abscheidung des Silbers nachzuweisen, wurde das auf dem Filter gesammelte überschüssige Silberoxyd der beiden Fractionen in verdünnter Essigsäure aufgelöst. Die vollständig klare Lösung desselben schliesst jede Reduction des Silberoxyds aus. Hiedurch ist die Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure und der Ameisensäure nachgewiesen und die quantitative Überführung der Trimethylbrenztraubensäure durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Trimethylessigsäure bestätigt.

Reduction der Trimethylbrenztraubensäure.

Ähnlich wie man von Brenztraubensäure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zur Milchsäure gelangt, hoffte ich durch Reduction der Trimethylbrenztraubensäure zu einer trimethylirten Äthylidenmilchsäure zu gelangen. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte diese Vermuthung vollauf. Die Darstellung

erfolgte in folgender Weise: 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde in Wasser gelöst und mit der achtfachen Menge Natriumamalgam (vierprocentig) versetzt. Nach eintägigem Stehenbleiben wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und die organische Säure mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Der vom Äther aus dem Wasserbade befreite Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gestellt. Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische.

Dass eine Veränderung stattgefunden, folgt aus dem veränderten Habitus der Krystalle, und aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem auch nicht eine Spur einer Trübung entsteht.

Die Krystalle schmelzen bei 87—88° C. und sind in Wasser und Äther leicht löslich.

Die Analyse dieses Reductionsproductes führte zur Formel: $C_6H_{12}O_3$. Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich nämlich folgendes Resultat:

I. 0·2327 *g* Substanz gaben 0·1885 H_2O und 0·4648 CO_2.
II. 0·2835 *g* Substanz lieferten 0·2304 H_2O und 0·5654 CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_3$	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
	I	II		
Kohlenstoff	54·49	54·39	54·54	55·37
Wasserstoff	8·98	9·02	9·09	7·71

Die krystallographische Untersuchung hatte Herr Dr. J. Hockauf, Assistent des Herrn Prof. A. Schrauf, die Güte auszuführen. Er theilt mir darüber Folgendes mit: „Krystalle ziemlich gross, farblos, durchsichtig, glasglänzend, schlecht entwickelt. Wahrscheinlich monosymmetrisch. Auftretende Formen *a* (100) *m* (110) *d* (011). Die Flächen an dem zur Bestimmung gewählten Krystalle waren matt, corrodirt, gekrümmt, und gaben undeutliche, verschwommene, kaum sichtbare Signale. Die vorläufigen Messungen ergaben nachstehende Werthe:

$$a\,m\ (100)\,(110) = 55°\ 23'$$
$$a\,m_1\ (100)\,(1\bar{1}0) = 55°\ 21'$$

$a_1 m_2$ $(\bar{1}00)$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 55° 41′
$a_1 m_3$ $(\bar{1}00)$ $(\bar{1}10)$ = circa 55°
$m_1 m_2$ $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 69° 8′
$m\ m_3$ (110) $(\bar{1}10)$ = 68° 44′
$a\ d$ (100) (011) = 82° 1′
$a\ d_1$ (100) $(0\bar{1}1)$ = 81° 12′
$a_1 d$ $(\bar{1}00)$ (011) = 97° 55′
$a_1 d_1$ $(\bar{1}00)$ $(0\bar{1}1)$ = 98° 50′
$d\ d_1$ (011) $(0\bar{1}1)$ = 84° 38′
$m\ d$ (110) (011) = circa 52°
$m_3 d$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ (011) = 63° 15′ (circa).

Annäherndes Axenverhältniss $a:b:c = 1\cdot45:1:1\cdot10$

$\eta = 80°$ ungefähr.

Spaltbar nach dem Prisma (110); wahrscheinlich auch nach (100). Substanz stark doppelbrechend. Spaltblättchen nach dem Prisma zeigt den Austritt einer Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes. Das Bild der Axe zeigt zahlreiche Ringe. Charakter der Doppelbrechung am vorhandenen Materiale nicht bestimmbar.“

Die Trimethyläthylidenmilchsäure gibt ein nicht krystallisirendes Calciumsalz, das im Wasser leicht löslich ist.

Beim Kochen der Säure mit Silberoxyd fand eine unbedeutende Reduction statt. Das Silbersalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·2132 *g* Salz hinterliessen 0·0966 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Silber	45·30	45·31

Das **Zink-** und **Kupfersalz** werden als krystallinische schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die β-Trimethyläthylidenmilchsäure anscheinend in ein Acetylderivat übergeführt, welches jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Aus den vorgeführten Versuchen folgt, dass die durch alkalisches Kaliumpermanganat aus dem Pinakolin gewonnene Säure durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH, \end{array}$$

ihre Phenylhydrazinverbindung:

$$\begin{array}{l} C\cdot(CH_3)_3 \\ | \\ C = N - N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}$$

und das Reductionsproduct:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ H \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}$$

charakterisirt sind.

Die Oxydation von Ketonen zu Ketonsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl wurde meines Wissens bisher nicht beobachtet. Der Vorgang widerspricht der bekannten Popow'schen Oxydationsregel.

Um den von mir stricte nachgewiesenen, scheinbar abnormalen Verlauf der Oxydation des Pinakolins zu erklären, muss man wohl annehmen, dass sich intermediär das Condensationsproduct:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-CH = \overset{CH_3}{\overset{\diagdown}{C}}-C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

bildet, welches durch Oxydation in ein Molekül Pinakolin und ein Molekül Trimethylbrenztraubensäure zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-CH \,\vdots\!=\!\vdots\, \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 3O =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 - \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C. - CO - COOH + \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}}. - C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$$

Das durch Zerfall entstandene Pinakolin müsste einer neuerlichen Oxydation unterliegen und so fort, bis schliesslich kein unzersetztes Pinakolin vorhanden ist.

Ist diese Auffassung richtig, dann müsste man erwarten, dass sowohl alle condensirbaren Ketone durch alkalisches Kaliumpermanganat zu den ihnen entsprechenden Ketonsäuren oxydirt würden und weiterhin, dass diese Ketonsäuren auch aus den fertigen Condensationsproducten durch Oxydation erhalten werden könnten. In der That konnte ich durch Oxydation des Acetons mit alkalischem Permanganat eine kleine Menge Brenztraubensäure gewinnen, die in Form ihrer Phenylhydrazinverbindung nachgewiesen wurde. Ich habe somit allen Anlass, eine Verallgemeinerung dieser Reaction zu versuchen und werde in einer zweiten Abhandlung über die Oxydation anderer Ketone zu Ketoncarbonsäuren berichten.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer dem Herrn Prof. A. Lieben und Herrn Dr. S. Zeisel für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit den tiefsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate

von

Dr. Otto Srpek.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Soweit bisher Untersuchungen ausgeführt sind, haben alle Derivate des Chinolins die Fähigkeit, durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in Verbindungen überzugehen, in welchen man einen reducirten Pyridinring annimmt.

Das Verhalten solcher reducirter Chinoline, bei Eingriffen den addirten Wasserstoff wieder abzuspalten, ist bisher noch wenig studirt.

Die in Folgendem beschriebenen Versuche sind nun vorwiegend in der Absicht angestellt worden, die erwähnte Lücke einigermassen auszufüllen. Als Ausgangspunkt diente die Tetrahydrochininsäure, die bis dahin nicht bekannt war und aus experimentellen Gründen für die geplanten Reactionen besonders geeignet erschien.

Reduction der Chininsäure.

Mit Benützung der von Weidel[1] für die Reduction der Cinchoninsäure gemachten Angaben schlug ich folgenden Gang ein:

20 *g* des Chlorhydrates der Chininsäure wurden in 100 *g* concentrirter Salzsäure gelöst, 10 *g* Zinnchlorür zugesetzt und allmälig 28 *g* Zinn eingetragen. Auf dem Wasserbade erwärmt, trat nach einer Stunde Lösung des Zinns bis auf einen geringen Rest ein, und auch dieser wurde nach einviertelstündigem Kochen am Drahtnetze in Lösung erhalten. Der Kolbeninhalt bildete eine

[1] Monatshefte f. Chemie, Wien, 1882. 62.

rothgelbe Flüssigkeit. Der Überschuss der Salzsäure wurde durch Abdampfen vertrieben, und die Flüssigkeit hierauf in einer Glasschale der Krystallisation überlassen. Nach wenigen Stunden begann die Abscheidung des in kleinen gelblich gefärbten Nadeln krystallisirenden Zinndoppelsalzes. Hatte die Krystallisation einmal begonnen, verwandelte sich der Schaleninhalt bald in eine compacte zähe Masse. Leider ging die Entfernung der Mutterlauge durch Absaugen derart langsam vor sich, dass ich mich gezwungen sah, das ganze Reactionsproduct wieder in viel Wasser zu lösen und dann das Zinn mittelst Schwefelwasserstoffgas auszufällen. Das vollständig entzinnte Filtrat aus einem Kolben im Kohlensäurestrom abdestillirt, schied, entsprechend eingeengt und in eine Schale gebracht, beim Abkühlen einen schwach gefärbten krystallinischen Körper ab, der von der braunen Mutterlauge durch Absaugen entfernt wurde.

Das feste Product löste ich abermals in der zur Lösung gerade nothwendigen Menge Wassers, setzte etwa ein Drittel Volumen concentrirter Salzsäure zu und dampfte abermals am Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach mehrmaligem derartigen Umkrystallisiren erhielt ich einen schwach gefärbten Körper in Form kleiner feiner Nädelchen. Trotz wiederholter Versuche konnte die entstandene Verbindung nicht rein weiss erhalten werden.

Versucht man aus salzsäurehältigem Alkohol umzukrystallisiren, erscheinen die Krystalle zwar grösser ausgebildet, die Mutterlauge bräunt sich aber ganz intensiv und hängt die Färbung auch den Krystallen an.

Der schliesslich erreichbare Schmelzpunkt zeigte sich constant bei 205—206° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2768 *g* Substanz, bei 100° vorher getrocknet, lieferten mit Bleichromat im geschlossenen Rohre verbrannt, 0·5481 *g* CO_2 und 0·1485 *g* H^2O.

II. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 0·3536 *g* Substanz in wenig Wasser gelöst und zur schwach gelb gefärbten Lösung Silbernitrat zugesetzt. Es fiel neben Chlorsilber ein violetter Körper aus, der bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Lösung ging. Nach mehrmaligem Decantiren mit salpetersäurehältigem Wasser bringt man das Chlorsilber auf's Filter, entfernt durch Waschen mit Alkohol

die dem Chlorsilber anhaftende Färbung und wäscht schliesslich mit kaltem Wasser gut aus.

0·3536 *g* Substanz entsprachen 0·2118 *g* AgCl.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3+HCl$
C	54·01%	—	54·2 %
H	5·96%	—	5·74%
Cl	—	14·78%	14·69%

Der neu entstandene Körper enthält demnach um vier Wasserstoffatome mehr als die Chininsäure und ist als das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure anzusehen.

In Alkohol und Wasser leicht löslich, zeigt diese hydrirte Säure in hohem Grade reducirende Eigenschaften. Mit Eisenchlorid versetzt, tritt augenblicklich Blaufärbung ein, die allmälig in Carminroth übergeht.

Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen ist jedenfalls auch hier die Hydrirung im Pyridinkerne vor sich gegangen. Dass aber zum Mindesten zwei Wasserstoffatome im Pyridinkerne angelagert wurden, ergibt sich durch die Bildung des Acetylproductes.

Das

Acetylproduct

wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure auf folgende Weise gewonnen:

Ich übergoss 1 *g* Substanz mit etwa 15 cm^3 Essigsäureanhydrid im Kölbchen und erhitzte am Rückflusskühler. Es trat bald vollständig Lösung ein, indem gleichzeitig Salzsäuregas entwich. Nach etwa zwei Stunden wurde der Kühler gewendet und das überschüssige Essigsäureanhydrid bis auf ein geringes Volumen abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit in einem Schälchen abgedampft, hinterliess einen dicken Syrup, der auch nach zwei Tagen unverändert geblieben war, aber rasch krystallisirte, als ich ihn mit etwas Wasser verrieb und mit Alkohol überschichtete.

Die Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, sind in heissem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich das Product zunächst wieder ölig ab, erstarrt aber fast augenblicklich, sobald einige Kryställchen eingeworfen werden.

Aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, zeigt das Réactionsproduct den Schmelzpunkt 240—241° C. (uncorr.)

Zur Analyse wurden 0·2679 *g* getrockneter Substanz genommen, welche 0·6166 *g* CO^2 und 0·1483 *g* H_2O lieferten.

Diesem Ergebnisse entsprechen folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}(C_2H_3O)NO_3$
C	62·77%	62·65%
H	6·15%	6·02%

Die Acetotetrahydrochininsäure ist im kalten Wasser und Alkohol schwer, in den heissen Flüssigkeiten jedoch leicht löslich. Vom Äther wird sie kaum aufgenommen. Silbernitrat oder Eisenchlorid rufen keine Farbenveränderungen hervor.

Die Bildung des Acetylproductes weist auf die Anwesenheit einer Imidgruppe in der reducirten Chininsäure hin. Die Gruppe — NH — kann sich aber nur durch die Lösung einer doppelten Bindung im Pyridinkern gebildet haben.

Einwirkung von Brom auf das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure.

Es war anzunehmen, dass durch Behandeln der Tetrahydrochininsäure mit Brom ein Theil des addirten Wasserstoffes, vielleicht auch der gesammte abgeschalten, möglicherweise aber auch die Carboxylgruppe austreten würde. 2 *g* der gepulverten trockenen Substanz wurden mit 8 *g* Br (auf 4 mal 4 Br berechnete Menge) in einem hohen Becherglase übergossen, worauf sofort derart stürmische Reaction unter starker Selbsterwärmung eintrat, dass das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt werden musste, um das Hinausschleudern des Reactionsgemenges zu verhüten. Nach Beendigung der Reaction wird am Wasserbad erwärmt, um den Überschuss von Brom zu vertreiben, wobei ein fester rother Körper zurückbleibt.

Behandelt man denselben mit heissem Wasser, geht wieder Brom in Lösung. Auch mit Salzsäure lassen sich dem Körper beträchtliche Mengen Brom entziehen. Das Wasser kann stets fortgegossen werden, da von dem festen Product nichts in Lösung geht, die Salzsäure jedoch löst weniges auf, und hinterlässt beim

Abdampfen einen gelben Rückstand, den man mit dem Becherglasinhalte, der durch das oftmalige Auskochen auch gelb geworden ist, vereinigen kann.

Bei späteren Versuchen behandelte ich nur zwei- bis dreimal mit wenig heisser Salzsäure, wusch mit Wasser und kochte einmal mit verdünnter Natriumbisulfitlösung aus, wobei sogleich ein schwach gelb gefärbter Körper entstand. Es scheint, dass sich zunächst ein Bromadditionsproduct bildet, das aber unbeständig ist und durch Behandlung mit erwähnten Agentien unter Bromabgabe in die gelbe Verbindung übergeht. Auch durch Alkohol lässt sich diese Zerlegung beim Erwärmen bewerkstelligen. Das erhaltene gelbe Reactionsproduct löst sich nicht in Wasser, wenig in Salzsäure, leicht in heissem Alkohol, siedendem Eisessig und Xylol. Aus letzterem lässt sich der vorliegende Körper gut umkrystallisiren und bildet dann lange, fast schneeweisse, feine Nadeln, die filzartig ineinander verschlungen sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt bei 233° C. constant. Der Körper ist weder in kohlensauren Alkalien, noch in Alkalien löslich, er muss sich demnach unter Abspaltung der Carboxylgruppe gebildet haben.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 0·2355 *g* Substanz gaben 0·2601 *g* CO_2 und 0·0370 *g* H_2O.

II. Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurde die Substanz im Rohre mit Ätzkalk geglüht.
0·2285 *g* Substanz gaben 0·3243 *g* AgBr.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_6Br_3NO$
C	30·12%	—	30·30
H	1·74%	—	1·51
Br	—	60·39	60·60

Die Substanz hat nicht nur die Zusammensetzung eines Tribromchinanisols, sondern auch, bis auf den höher liegenden Schmelzpunkt, die gleichen Eigenschaften, wie das von Skraup[1] aus Thallin erhaltene Tribromchinanisol. Zum Vergleich wurde letzteres dargestellt, und gefunden, dass es nach oftmaligem Umkrystallisiren höher schmilzt als angegeben ist und denselben

[1] Monatsh. f. Chem., Wien 1885, 772.

Schmelzpunkt besitzt, wie das aus der Tetrahydrochininsäure dargestellte Product. Die Bromirung hatte also auch die Abschaltung der Carboxylgruppe aus der Tetrahydrochininsäure veranlasst, und waren an die Stelle von sechs Wasserstoffatomen drei Atome Brom eingetreten.

Die Reaction kann man sich nach folgender Gleichung verlaufend denken:

$$C_6H_3(CH_3O)C_3H_5{}^{COOH}_{NH} + 10Br = C_9H_3(CH_3O)Br_3N + 7BrH + CO^2$$

Infolge der erwähnten Übereinstimmung habe ich mir das gebromte Chinanisol für die weiteren Versuche aus Thallin dargestellt, das Herr Prof. Skraup mir zur Verfügung stellte.

Da ich bei der Bromirung von festem Thallin, wie sie Skraup beschreibt, Schwierigkeiten beobachtete, es bildet sich nämlich bei dieser Reaction häufig in bedeutender Menge ein grüner Körper, der in Xylol unlöslich ist, wodurch die Ausbeute und noch mehr die Reinigung von Bromchinanisol sehr beeinträchtigt wird, sah ich mich veranlasst, die Darstellung abzuändern. Bevor ich jedoch auf die Besprechung dieses Reactionsverfahrens übergehe, will ich zunächst die Entstehung und Eigenschaften eines Tribromoxychinolins erwähnen.

Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Tribromchinanisol.

Bei der Bromirung der Tetrahydrochininsäure war die im Benzolkern sitzende Methoxylgruppe intact geblieben. Durch geeignete Behandlung des Tribromchinanisols mit concentrirter Salzsäure liess sich die Bildung eines gebromten Oxychinolins erwarten. Ich brachte 2 *g* Substanz in eine Einschmelzröhre, übergoss mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, stellte die Röhre in Kältemischung und leitete Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung ein. Hierauf wurde die Röhre geschlossen und während zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen war in der Röhre nur geringer Druck vorhanden.

Ich sättigte nochmals mit Salzsäuregas und erhitzte durch zwei Stunden auf 170—180° C. Beim Öffnen der Röhre entwich unter starkem Druck neben Chlorwasserstoff ein Gas, welches

mit grün gesäumter Flamme brannte und den Geruch nach Chlormethyl besass. Im Rohre waren kleine Nadeln von gelber Farbe abgeschieden. Der feste Körper wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, aus der Salzsäure in Lösung gegangenes Product mittels Wasser ausgefällt oder durch Abdampfen gewonnen und mit dem am Filter befindlichen vereinigt. In Wasser ist die erhaltene Verbindung unlöslich, löslich jedoch bis auf geringe Spuren von unverändertem Tribromchinanisol in sehr verdünnter Kalilauge.

Die Lösung hat gelbe Farbe. Versetzt man sie bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure oder Essigsäure, fällt ein weisser, voluminöser, doch krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde filtrirt und mit Wasser gut gewaschen. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet die neue Verbindung feine, regelmässige Nadeln, die sich filzartig verschlingen. Die Krystalle können äusserlich von denen des Ausgangsproductes kaum unterschieden werden, der Schmelzpunkt liegt aber bei 218° C. (uncorr.) und auch die Zusammensetzung ist verändert.

Die Brombestimmung gab folgende Zahlen:

Aus 0·3153 *g* Substanz erhielt ich 0·4638 BrAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_3(OH)Br_3N$
Br	62·59%	62·66%

Die Reaction ist also in der erwarteten Weise vor sich gegangen und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_9H_3(OCH_3)Br_3N + HCl = C_9H_3(OH)Br_3N + CH_3Cl.$$

Dieses Reactionsproduct äussert seinen Phenolcharakter in seiner leichten Löslichkeit in verdünnter Kalilauge. Beim Vermischen einer gesättigten Lösung des Tribromoxychinolins in Kalilauge mit Silbernitrat bildet sich ein weisser, amorpher Niederschlag; es bildet sich mit Kupferacetat ein schmutziggrüner und mit Eisenchlorid entsteht anfangs eine rothbraune Färbung, alsbald fällt aber ein brauner, amorpher Niederschlag aus.

Das Tribromoxychinolin ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, schwer löslich selbst in heisser Salzsäure.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und sehr leicht in concentrirter Salpetersäure, in der Hitze auch in kohlensaurem Natron und kann es aus Benzol, besser aus Eisessig oder Xylol umkrystallisirt werden.

Aus der Lösung dieses Phenolproductes in verdünnter Kalilauge wird durch concentrirten Ätzkali im Überschusse das Kaliumphenolat als gelber, flockiger Körper abgeschieden.

Wie ich schon oben ewähnt habe, geht die Bildung des Tribromchinanisols bei der Einwirkung von Brom auf Thallin nicht ganz glatt vor sich, da nebenher häufig in nicht geringer Menge ein grüner, amorpher Körper entsteht, welcher die Ausbeute an erwünschtem Producte erniedrigt. Behandelt man jedoch nicht festes Thallin, sondern eine salzsaure Lösung desselben mit Brom, nimmt die Reaction einen günstigeren Verlauf. Werden in die Lösung von Thallin in concentrirter Salzsäure auf ein Molekül desselben acht Moleküle Br eingetragen, so tritt sehr starke Wärmeentwicklung ein. Zunächst bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwere, dunkelbraune und eine leichte, schwach gefärbte Schichte. So lange das Gemenge heiss, entweichen dem Becherglase stossweise Brom und Bromwasserstoffdämpfe. Allmälig nimmt die Energie der Einwirkung ab, und ist Abkühlung eingetreten, entweichen aus dem Becherglase neue Dampfmengen erst dann, wenn am Wasserbade erwärmt wird. Alsbald beginnt die Abscheidung eines rothen, festen Körpers, der schliesslich als compacte Masse das Becherglas erfüllt. Durch Auskochen mit Wasser, Salzsäure und Natriumbisulfit wird anhaftendes oder locker gebundenes Brom entzogen, wobei die rothe Farbe wieder in gelb umschlägt, und die anfangs harzige Masse pulverig fest wird.

Ich erhielt aus 10 *g* Thallin 20 *g* trockenes gebromtes Product, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, aber nicht bei 233° C., sondern viel tiefer schmolz, und beim Behandeln mit sehr verdünnter heisser Kalilauge zum Theil in Lösung ging, während 15 *g* ungelöst blieben. Der Schmelzpunkt des in Kalilauge unlöslichen, aus Xylol umkrystallisirten Körpers war 233° C., also identisch mit dem des Tribromchinanisols, während sich die aus der Lösung in Kalilauge mittelst verdünnter Salzsäure oder Essigsäure ausgeschiedene Verbindung als das Tribromoxychinolin mit dem Schmelzpunkt 218° C. erwies.

Die Bromirung des Thallins, auf die besprochene Weise ausgeführt, hat demnach den grossen Vortheil, vorzügliche Ausbeuten zu geben, und veranlasst zugleich die Bildung des Phenolproductes in ziemlicher Menge, auf welches es mir für unten zu besprechende Versuche ankam.

Die Ausbeute an Tribromoxychinolin lässt sich auf Kosten einer geringeren Bildung des Tribromchinanisols erhöhen, wenn zur Lösung des Thallins die dreifache Menge Salzsäure als zur Lösung eben nöthig verwendet wird, etwa auf 10 *g* Thallin, 40 cm^3 starker Chlorwasserstoffsäure, und wenn man das Reactionsgemenge nach dem Eintragen von Brom nicht abkühlen lässt, sondern sobald die Haupteinwirkung vorüber, sofort am bereits angeheitzten Wasserbade erwärmt. So erhielt ich aus 10 *g* Thallin 10 *g* Phenol und 8 *g* Tribromchinanisol.

Die Analyse hatte festgestellt, dass durch die Bromirung drei Bromatome eingetreten waren. Obzwar von vorneherein sehr wahrscheinlich erschien, dass der Bromeintritt mit der Wasserstoffabspaltung zusammenhänge, also die drei Bromatome an den Pyridinring treten, war die Möglichkeit, dass zum Mindesten theilweise auch im Benzolrest Substitution erfolge, nicht zu vernachlässigen.

Zur Entscheidung erschien der einfachste Weg in der Oxydation des Bromchinanisols und des Tribromoxychinolins, die auch Aufschluss gebracht hat. War die Bromirung im Benzol vor sich gegangen, liess sich analog den bei im Benzolkerne substituirten Nitroderivaten [1] des Chinolins gemachten Erfahrungen erwarten, dass eine Pyridincarbonsäure gebildet würde; war der Pyridinkern bromirt, musste die Bildung einer gebromten Pyridincarbonsäure zu erwarten sein.

Bei der zunächst mit Chromsäure im geschlossenen Rohre versuchten Oxydation des Tribromchinanisols erfolgte keine merkliche Einwirkung, und erhielt ich fast die ganze Menge angewandter Substanz unverändert wieder zurück.

Ein zufriedenstellendes Resultat ergab sich jedoch bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure.

---

[1] Claus und Krämer, B. B. XVIII, 1243.

Oxydation des Tribromchinanisols mittelst concentrirter Salpetersäure.

In einer untubulirten Retorte mit langem Hals, der mit einem Liebig'schen Kühler umgeben war, wurden 5 *g* gepulvertes Tribromchinanisol mit etwa 25 cm^3 conc. Salpetersäure übergossen. Die Retorte wurde mit dem Halse nach aufwärts eingeklemmt und am Drahtnetze erwärmt. Schon in der Kälte tritt Lösung ein, und die Retorte füllt sich mit schwach braun gefärbten Dämpfen.

Beginnt man zu erhitzen, entweichen alsbald unter starkem Aufschäumen dunkelrothbraune Gase. Die Erwärmung muss anfangs mit kleiner Flamme geschehen; ist das Schäumen beendet, kann mit voller Flamme erhitzt werden. Setzt man gleich anfangs an das Ende des Retortenhalses ein nach abwärts gebogenes Gasleitungsrohr und leitet die Gase durch eine salpetersaure Silbernitratlösung, fällt Bromsilber aus. Man erhält etwa vier Stunden kochend. Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung aufgehört, und die Flüssigkeit hat eine lichtgelbe Farbe angenommen. Nun wird die Retorte mit dem Halse nach abwärts gewendet, der Inhalt bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und dieser in eine Glasschale gespült. Schon beim Verdünnen mit dem Spülwasser fällt in geringer Menge ein weisser flockiger Körper aus.

Die Schale wird aufs Wasserbad gesetzt und die Flüssigkeit eingedampft.

Es hinterbleibt eine syrupartige, gelbe Masse. Mit Wasser verrieben, lässt sich ein weisser, flockiger Körper abscheiden. Abfiltrirt und mit kohlensaurem Natron behandelt, löst sich der Körper schon beim schwachen Erwärmen bis auf geringe Mengen unveränderter Substanz auf.

Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und dampft am Wasserbade bis zur Trockniss ab.

Der weisse Körper wird mit wenig Wasser gut verrieben, wodurch Chlornatrium in Lösung geht. Das neue Reactionsproduct wird aufs Saugfilter gebracht. Nicht selten bildet sich, besonders bei längerem Stehen der Lösung der Säure in kohlensaurem Natron, eine rothe Färbung, welche auch nach Abscheidung der freien Säure dieser anhängt. Die Färbung lässt sich jedoch leicht

durch Auskochen mit Thierkohle beseitigen. Aus dem Filtrate krystallisirt die Säure nach dem Einengen am Wasserbade in feinen, regelmässigen, prismatischen Nadeln. Da schon während des Versuches das Entweichen bedeutender Mengen Broms festgestellt wurde, liess sich zunächst eine bromärmere Säure erwarten. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° C. (uncorr.) Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer einfach gebromten Pyridinmonocarbonsäure.

I. 0·2150 *g* Substanz lieferten 0·2808 *g* CO^2 und 0·0495 *g* H_2O.
II. Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz im Rohr mit Kalk geglüht, und erhielt ich aus 0·2039 *g* Substanz 0·1916 AgBr.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3BrNCOOH$
	I.	II.	
C	35·61%	—	35·64%
H	2·30%	—	1·98%
Br	—	39·98%	39·64%

Dem Schmelzpunkte nach ist diese Säure wohl identisch mit der von Claus und Collishonn [1] durch Erhitzen der Monobromdicarbonpyridinsäure erhaltenen Bromnicotinsäure. Da die Eigenschaften dieser Säure nicht näher angegeben sind, seien hier einige Angaben gemacht. Die Säure löst sich etwa in 70 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt schon beim geringen Abkühlen wieder aus. Leicht löslich ist sie in Äther und Alkohol. Unter theilweiser Zersetzung lässt sich die Säure sublimiren, wobei deutlich Pyridingeruch wahrnehmbar wird. Sublimirt bildet die Säure prächtig perlmutterglänzende Kryställchen. Die Säure liefert ein schwer lösliches Bleisalz, durch Ausfällen mit Bleiacetat als schweres, weisses Pulver erhalten, ein schwer lösliches Kupfersalz, durch Ausfällen mit Kupferacetat gebildet, und ein ziemlich lichtbeständiges, ebenfalls in Wasser schwer lösliches Silbersalz.

Das Barytsalz und das schön krystallisirende Kalksalz können aus Wasser leicht umkrystallisirt werden. Als Beleg für die obige Formel der Säure analysirte ich das Silber- und Kalksalz.

[1] B. B. IX, 2768.

Silbersalz.

Dieses Salz wurde aus der Lösung der Säure im Wasser mit Silbernitrat ausgefällt und als ein im Wasser schwer lösliches Pulver erhalten. Die weisse Farbe des Salzes wurde auch nach mehrstündigem Stehen im Lichte kaum merklich verändert.

0·2291 *g* Substanz gaben durch Glühen im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz 0·0807 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4BrN(COOAg)$
Ag	35·22%	34·95%

Kalksalz.

Fügt man allmälig zur Lösung der Säure in kochendem Wasser kohlensauren Kalk, bis die saure Reaction vollständig verschwunden ist, so krystallisirt beim Eindampfen des Filtrates in schönen, feinen, regelmässigen Nadeln das Kalksalz aus.

0·2893 *g* getrockneter Substanz, mit concentrirtem H_2SO_4 abgeraucht, gaben 0·0901 *g* $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3BrNCO_2)_2Ca$
Ca	9·16%	9·04%

Das Salz ist in 50 Theilen heissen Wassers löslich und krystallisirt bei geringstem Abkühlen wieder aus. Wird das trockene Salz für sich erhitzt, tritt unter Aufblähung und Verkohlung der Substanz der Geruch nach Pyridin auf.

Oxydation des Tribromoxychinolins.

Von dem bei 118° C. schmelzendem Phenolproducte suspendirte ich 10 *g* in etwa 300 *g* Wasser, erwärmte am Wasserbade und setzte hierauf verdünnte Kalilauge tropfenweise zu, bis eben vollständig Lösung eingetreten war. Ich bemerke, dass selbst ein Überschuss an Kalilauge den Verlauf der Reaction verzögert. Nach dem Erkalten begann ich mit dem tropfenweisen Zusatz der auf acht Sauerstoff berechneten Menge von 21 *g* Kaliumpermanganat in vierpercentiger Lösung. In der Kälte schon trat ziemlich rasch Entfärbung ein, und brauchte die Reac-

tion erst dann durch Erwärmen unterstützt werden, als bereits die Hälfte der Chamäleonlösung zugesetzt worden war. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen am Wasserbade war die Reaction beendet. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde heiss filtrirt, der Braunstein mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und während des Eindampfens am Wasserbade mit Schwefelsäure stets neutral gehalten. Man engt die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein, setzt ein gleiches Volumen Alkohol zu, saugt nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen ab und wäscht mit 50%igem Alkohol nach. Das alkoholische Filtrat wird am Wasserbade zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Hierauf wird die Flüssigkeit gekocht und mit Kupferacetat ausgefällt. Das pulverige, lichtblaue Kupfersalz wurde nach Waschen mit heissem Wasser in etwa 100 cm^3 Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Vom Schwefelkupfer wurde filtrirt und das farblose Filtrat am Wasserbade eingedampft.

Es hinterbleibt ein gelber Syrup. Wird dieser mit Wasser verrieben, scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure rein weiss.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·125 *g* Substanz gaben beim successiven Erhitzen auf 80—100° C. 0·0090 *g* Wasser ab.

II. 0·1887 *g* lufttrockene Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·2190 *g* CO^2 und 0·0441 *g* H_2O.

III. 0·3821 *g* lufttrockene Substanz, mit Ätzkalk geglüht, gaben 0·2757 *g* AgBr.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_2BrN(COOH)_2+H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	7·20%	—	—	6·80%
C	—	31·64%	—	31·81%
H	—	2·59%	—	2·27%
Br	—	—	30·70%	30·30%

Die erhaltene Säure ist also eine Monobrompyridindicarbonsäure. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 165° C., wobei sie unter Kohlen-

säureabgabe in die schon beschriebene Bromnicotinsäure übergeht. Eigenschaften und Schmelzpunkt lassen diese Säure als identisch erscheinen mit der von Claus und Collishonn[1] durch Oxydation des aus dem Propylbromidchinolindibromid dargestellten Monobromchinolins mittels Kaliumpermanganat neben Oxalylanthranilsäure erhaltenen Monobrompyridindicarbonsäure.

In der bezeichneten Abhandlung findet nur die Existenz dieser Säure Erwähnung. Ich habe auch einige Salze dargestellt.

Das Kupfersalz ist in Wasser fast unlöslich und bildet sich als lichtblauer, pulveriger Niederschlag, wenn man zur Lösung der Säure Kupferacetat zusetzt.

Das Bleisalz wird erhalten, wenn man zur wässerigen Lösung der Säure essigsaures Blei zusetzt, und bildet einen in Wasser schwer löslichen weissen Körper, der aus viel Wasser umkrystallisirt, die Form kleiner Nädelchen annimmt. Das Bleisalz enthält kein Krystallwasser.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes wurden 0·3227 *g* Substanz gewonnen, welche, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0·2159 *g* $PbSO_4$ lieferten.

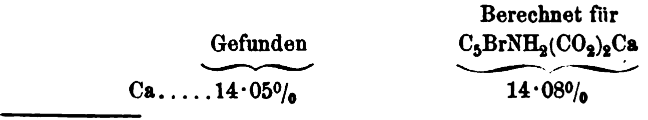
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2BrN(CO_2)_2Pb$
Pb	45·57	45·77

Das Silbersalz, durch Ausfällen mittelst Silbernitrat aus der wässerigen Lösung der Säure erhalten, bildet ein anfangs schneeweisses Pulver, färbt sich jedoch, dem Lichte ausgesetzt, alsbald braun bis schwarz.

Das Kalksalz bildet sich beim Neutralisiren der heissen, wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. In heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt es beim Erkalten in regelmässigen, kleinen Nadeln.

Die Analyse des auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzten Salzes gab folgendes Resultat:

0·1327 lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0·0634 *g* $CaSO_4$.



	Gefunden	Berechnet für $C_5BrNH_2(CO_2)_2Ca$
Ca	14·05%	14·08%

[1] B. B. XX, 2768.

Der Verlauf der Oxydation des Bromchinanisols sowie des Tribromoxychinolins machte es sicher, dass beide Körper ein Bromatom im Pyridinkern enthalten, und machte es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass die anderen zwei Bromatome im Benzolring angelagert sind. Es ist dies einigermassen auffallend; denn wenn bei der Abspaltung der vier im Pyridinkern befindlichen Wasserstoffatome des Thallins und der Tetrahydrochininsäure bei der Bromirung auch Substitution durch Brom stattfindet, so ist es schwer zu erklären, warum diese nur theilweise im Pyridinring und nicht vollständig erfolgt.

Was die Stellung des im Pyridinkerne befindlichen Bromatoms anbelangt, so ist zunächst die α-Stellung ausgeschlossen. Claus[1] untersuchte jenes Bromchinolin, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Bildung der Monobrompyridindicarbonsäure führte, und fand, dass beim Erhitzen dieses Bromchinolins mit Wasser auf 120° C. und beim Erhitzen mit Alkoholkalilauge keine Veränderung des Bromchinolins eingetreten war. Wenn das Brom die α-Stellung besässe, hätte, wie dies Friedländer und Ostermayer beim α-Chlorchinolin zeigten, die Bildung von Carbostyril, respective die des Methylcarbostyrils eintreten müssen.

Es kann sich demnach nur um die Entscheidung zwischen der β- und γ-Stellung handeln.

Gelang es, aus einer der Brompyridincarbonsäuren, z. B. aus der Bromnicotinsäure das Brompyridin zu erhalten, so konnte ein Vergleich dieses mit bekanntem Brompyridin über die Stellung des Bromatoms Aufschluss geben.

Ich unterwarf das Kalksalz der Bromnicotinsäure für sich, wie auch gemengt mit Kalk, der trockenen Destillation. Die Operation wurde in einer kleinen Retorte, die mit einem kurzen Liebig'schen Kühler versehen war, ausgeführt. Selbst bei vorsichtigstem Erhitzen blähte sich der Retorteninhalt stark auf und verkohlte. In die Vorlage ging in geringer Menge ein gelbes Öl über, welches einen an Pyridin erinnernden Geruch besass. Brom konnte ich darin deutlich nachweisen. Leider blieb die Ausbeute unter allen Umständen, so auch beim Erhitzen des Kupfersalzes,

---

[1] B. B. XIX, 2768.



so schlecht, dass ich in eine nähere Untersuchung des Destillationsproductes nicht eingehen konnte.

Ich unternahm es nun, aus der Bromnicotinsäure durch Verschmelzen mit Ätzkali die entsprechende Hydroxyverbindung herzustellen.

Zur Ausführung der

Kalischmelze

wurden 2 *g* der Säure in einem eisernen Gefässe mit 5 *g* Ätzkali und mit etwas Wasser erhitzt. Die Anfangs weisse Farbe geht, sobald die Temperatur etwas über 100° C. gestiegen, in Gelb und endlich in Gelbbraun über. Bei 150° liess sich durch Auflösen einer Probe in Wasser und Versetzen mit Salpetersäure und Silbernitrat die erfolgte Abspaltung von Brom deutlich nachweisen. Ich steigerte die Temperatur der ganz dunkelbraun gewordenen Schmelze bis auf 170° C. und hielt bei dieser Temperatur etwa zwanzig Minuten, wobei die Farbe sich nicht mehr änderte. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, wobei Kohlensäure entwich und ein brauner flockiger Körper ausfiel. Nun wurde mit viel Äther bis zur vollständigen Entnahme des in Äther löslichen Theiles ausgeschüttelt. *(A)* Wird die wässerige Flüssigkeit *(B)* mit Kalilauge nahezu neutralisirt und in der Kälte essigsaures Kupfer zugesetzt, fällt ein gelbgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde durch Filtration von der Mutterlauge entfernt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde eingedampft bis zur beginnenden Abscheidung eines festen Körpers, dessen Form sich unter der Lupe nicht recht unterscheiden liess. Filtrirt, mit wenig Wasser aufgenommen und mit etwas Thierkohle ausgekocht, lässt sich nach mehrmaligem derartigen Umkrystallisiren ein krystallinischer Körper erhalten, dem allerdings immer noch eine braune Färbung anhaftet. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht recht fixiren, da schon vor dem Schmelzen des Körpers, u. zw. bei etwa 200°, Zersetzung beginnt.

Der schwach sauer reagirende Körper ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und löst sich in kohlensaurem Natron unter

Kohlensäure Entwicklung leicht auf, beim Erhitzen mit Kalk gibt er den Geruch nach Pyridin.

Mit Bleiacetat entsteht ein weisser Niederschlag, mit Kupferacetat eine gelbgrüne und mit Silbernitrat eine weisse Fällung.

Ich hatte nach oftmaligem Umkrystallisiren so wenig eines noch immer unreinen Productes, dass an eine genauere Untersuchung und Analyse nicht zu denken war. Ich erwähne nur, dass dieser säureartige Körper kein Brom enthält. Vielleicht lag hier die noch nicht dargestellte γ-Oxynicotinsäure vor.

Der Ätherauszug *A* wurde zunächst abdestillirt, wobei sich an den Wänden ein rothgelber Körper absetzte, der in wenig heissem Wasser aufgenommen, sich beim Abdampfen am Wasserbade krystallinisch abschied, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle in Form ganz schwach gefärbter, kleiner Kryställchen rein erhalten wurde. Er enthält kein Brom, löst sich in kohlensaurem Natron, liefert mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, färbt sich mit Eisenchlorid gelb und hat den Schmelzpunkt 148° C. Mit Kalk erhitzt, tritt der Geruch nach Pyridin auf. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des γ-Oxypyridins überein, das Lieben und Haitinger [1] durch Erhitzen der Ammonchelidonsäure und Ost [2] aus β-Oxypycolinsäure erhalten haben.

Da die Schmelzpunkte des α-Oxypyridins (106—107°) und des β-Oxypyridins (123·5°) doch ziemlich weit abliegen, lässt sich die Bildung des γ-Oxypyridins, wenngleich es mir auch hier unmöglich war, Analysenbelege zu geben, mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, und wäre demnach die Bromnicotinsäure als γ-Bromnicotinsäure anzusehen.

Reduction des Tribromoxychinolins.

2 *g* gepulverter Substanz wurden in etwa 20 cm^3 concentrirter reiner Salzsäure suspendirt, 6 *g* Zinn in zerkleinertem Zustande zugegeben und am Wasserbade erwärmt. Nach zwei Stunden ist bis auf weniges Zinn alles in Lösung gegangen, die eine schwach gelbe Farbe hat und selbe auch nach weiterem

---

1 Monatsh. f. Chem., Wien, IV, 339. B. B. XVI, 1261.

2 Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XXIX, 65



Erhitzen nimmer ändert. Nach dreistündigem Belassen auf dem Wasserbade gibt eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag oder höchstens nur eine leichte Trübung.

Die überschüssige Salzsäure wird abdestillirt, und man erhält, nachdem der Kolbeninhalt in eine Glasschale gespült und am Wasserbade eingeengt wurde, ein Zinndoppelsalz in Form deutlicher regelmässiger Nadeln. Das Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in heissem Wasser aufgenommen und in der Wärme mittelst Schwefelwasserstoffgas entzinnt. Da beim Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn in offenen Gefässen Bräunung der Flüssigkeit eintritt, wurde das Filtrat vom Schwefelzinn aus kleinem Kolben im Kohlensäurestrom abdestillirt, wodurch die Zersetzung des Productes etwas hintangehalten wurde.

Die stark eingeengte, braune Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure gestellt, worauf allmälig ein in Nadeln krystallisirender, zwischen amorphen Producten eingebetteter, brauner Körper ausfiel. Beim Wiederauflösen in wenig Wasser scheidet sich der grösste Theil der Verunreinigung ab. Das Filtrat wird in der Kälte mit Thierkohle entfärbt, dann mit etwas Salzsäure und Alkohol am Wasserbade bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nun wird wieder abgesaugt, in wenig Wasser aufgenommen u. s. f. Durch diese allerdings mit starkem Verlust verbundene, fünf bis sechs Mal wiederholte Reinigung, erhielt ich ein fast ganz rein weisses Product. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 238° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und zersetzt sich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·1172 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0·1757 *g* CO^2 und 0·0440 *g* H_2O.

II. 0·2776 *g* Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0·3498 *g* AgBr+AgCl und diese im Wasserstoffstrom reducirt, gaben 0·2278 *g* Ag, entsprechend 0·1505 *g* AgCl und 0·1992 *g* AgBr.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OH)C_3H_5BrNH+HCl$
C	40·88%	—	41·06%
H	4·17%	—	3·80%
Br	—	30·53%	30·35%
Cl	—	13·43%	13·48%

Der erhaltene Körper ist daher das Chlorhydrat eines Tetrahydromonobromchinolins. Das Reactionsproduct ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, löst sich in heissem Benzol und Xylol, schwer jedoch in Eisessig. Mit Eisenchlorid geht die anfänglich schwach gefärbte Lösung in eine dunkelbraune über und wird bei schwachem Erwärmen ein brauner amorpher Körper gefällt. Mit Kupfersulfat wird eine schmutziggrüne, mit kohlensaurem Natron eine gelbliche Fällung hervorgerufen.

Der letztere Niederschlag löst sich im Überschusse vom kohlensauren Natron wieder auf.

Die freie Base darzustellen, ist schwierig, da selbe ausserordentlich zersetzlich ist.

Wird das Chlorhydrat in concentrirter wässeriger Lösung mit Platinchlorid versetzt, tritt starke Rothbräunung ein, und es fällt alsbald das Platindoppelsalz in Form brauner, anscheinend schon zersetzter Flocken aus.

Aus der Analyse geht hervor, dass auch durch die Reduction zwei Bromatome abgespalten wurden, und es ist mehr denn wahrscheinlich, dass dasselbe Bromatom, welches bei der Oxydation in seiner Stellung verharrt, auch durch die Reduction nicht abgespalten wird. Nachdem Lellmann und Alt[1] gezeigt haben, dass die Orthobromchinolincarbonsäure, deren Brom aber zweifellos im Benzolkerne sitzt, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Brom gegen Wasserstoff umtauscht, halte ich es in Verbindung mit der bei der Oxydation gemachten Erfahrung für sehr wahrscheinlich, dass das Tribromchinanisol zwei Bromatome im Benzolring enthält. Diese beiden Bromatome, über deren Stellung sich vorläufig nichts Sicheres sagen lässt, werden bei der Reduction durch Wasserstoff ersetzt. Das dritte Bromatom, welches durch Wasserstoff nicht angegriffen wird, hat aber erwiesenermassen seinen Sitz im Pyridinkerne.

Übersicht.

Das Resultat vorliegender Abhandlung lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

[1] Ann. Chem. u. Ph., 237, 307.

1. Durch Zinn und Salzsäure wird die Chininsäure in die Tetrahydrochininsäure übergeführt, die wahrscheinlich alle vier addirten Wasserstoffe am Pyridinring angelagert hat.

2. Durch Bromirung entsteht aus der Tetrahydrochininsäure das Tribromchinanisol, welches mit concentrirter Salzsäure das Tribromoxychinolin liefert.

Das Tribromchinanisol und das Tribromoxychinolin entstehen nebeneinander bei der Bromirung von Thalin in salzsaurer Lösung.

4. Das Tribromchinanisol und das Tribromoxychinolin enthalten ein Bromatom im Pyridinring, u. zw. in der γ-Stellung, zwei Bromatome im Benzolring, da durch Oxydation des Tribromchinanisols mit concentrirter Salpetersäure eine Monobrompyridincarbonsäure, die Bromnicotinsäure, durch Oxydation des Tribromoxychinolins mit Kaliumpermanganat eine Monobrompyridindicarbonsäure, die Bromchinolinsäure entsteht.

5. Durch Schmelzen mit Ätzkali entstehen aus der Bromnicotinsäure zwei Producte, die kein Brom enthalten. Der eine Körper ist eine Säure, der andere, dem Schmelzpunkte und Eigenschaften nach zu schliessen, das γ-Oxypyridin; die Bromnicotinsäure und die Bromchinolinsäure enthalten demnach das Brom in der γ-Stellung.

6. Durch Reduction des Tribromoxychinolins mittelst Zinn und Salzsäure resultirt das Chlorhydrat eines Tetrahydromonobromoxychinolins.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Herrn Prof. Zd. H. Skraup, auf dessen Veranlassung vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, für die mir gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Notiz über das Phloroglucin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

Vor einigen Wochen[1] habe ich die Angabe gemacht, dass beim Benzoyliren des Phloroglucins mit Benzoychlorid und Natronlauge zwei Körper entstehen, deren völlige Trennung sehr schwierig ist und die in nicht ganz reinem Zustand bei der Analyse dieselben Zahlen, nämlich die von Dibenzoylverbindungen geliefert haben.

Es ist nun gelungen, die erwähnten Substanzen durch recht mühsames Umkrystallisiren aus Benzol vollständig rein zu erhalten. Analyse und Eigenschaften der Körper haben gezeigt, dass sie nichts anderes sind als vollständig benzoylirtes Phloroglucin, beziehlich Diresorcin. Beide werden in annähernd gleichen Mengen isolirt, welcher Umstand in Verbindung mit den früheren Analysenergebnissen von offenbar unreiner Substanz erklärlich macht, warum ihre Natur nicht gleich erkannt wurde.

Das Diresorcintetrabenzoat krystallisirt in Prismen, die häufig rosettenförmig angeordnet sind, es ist in heissem Benzol leicht, schwierig in kaltem löslich, fällt aber beim Erkalten sehr langsam aus. Beim partiellen Benzoyliren des käuflichen Phloroglucins findet es sich fast ausschliesslich in den erstausfallenden Esterantheilen.

Da seine procentische Zusammensetzung nahezu gleich ist mit der eines vierfach benzoylirten Phloroglucins, wurde es mit

---

[1] Monatshefte für Chemie IX. Juniheft.

alkoholischer Kalilauge verseift, wobei Diresorcin entstand, und ausserdem noch reines Diresorcin, das ich dem Entgegenkommen des Herrn R. Benedikt in Wien verdanke, benzoylirt, wobei ein Ester von den gleichen Eigenschaften entstand, ob die Esterung mit Benzoylchlorid allein oder auch mit Natronlauge erfolgte. Der Schmelzpunkt lag in allen Fällen bei 199°.

0·1029 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·2844 *g* CO_2 und 0·0416 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(C_7H_5O_2)_4$
C.....	75·37	75·70
H.....	4·39	4·10

Das Phloroglucintribenzoat krystallisirt in Tafeln oder Blättern und schmilzt bei 173—174°. Es ist in Benzol etwa in denselben Verhältnissen löslich, wie der Diresorcinester, und wie dieser in Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht, in kaltem Eisessig mässig, in heissem aber leicht löslich. Es entsteht auch beim Kochen von Phloroglucin mit Benzoylchlorid, und ist um so leichter zu reinigen und vom erwähnten Schmelzpunkt zu erhalten, je reiner das verwendete Phloroglucin war.

Bei Anwendung von käuflichem Product muss sehr oft aus Benzol oder besser Eisessig umkrystallisirt werden; Phloroglucin nach Herzig-Zeisel gereinigt, bedingt noch immer vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren, ein Präparat aber, das nach weiter unten erwähnter Art gewonnen wurde, besass schon nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Man kann hierauf eine Probe für die vollständige Reinheit des Phloroglucins, vor allem auf die vollständige Abwesenheit von Diresorcin gründen, die rasch und mit wenig Substanz ausführbar ist. Die Ausführung erfolgt einfach derart, dass je ein Zehntelgramm Phloroglucin in einem Proberohr mit 5 cm^3 Natronlauge von 10 Procent übergossen und dann mit 0·3 cm^3 Benzoylchlorid vermischt werden. Man schüttelt bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist, filtrirt ab und löst in wenig heissem Benzol. Die nach einigem Kochen ausgefallenen Krystalle müssen bei Abwesenheit von Diresorcin sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Das Phloroglucinbenzoat wird schon von zwei Procent. alkoholischer Kalilösung leicht verseift, die Lösung enthält dann nahezu die berechnete Menge Benzoesäure, Phloroglucin aber nur in sehr kleinen Mengen. Producte von secundären Reactionen liessen sich weder hier noch bei Verseifungen mit 20 Procent alkoholischer Lauge nachweisen.

Das Präparat der Analyse 1 ist mit Hilfe von Natronlauge, das der Analyse 2 mit Benzoylchlorid allein dargestellt.

0·1293 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3495 *g* CO_2 und 0·0510 *g* H_2O.
0·1365 „ „ „ „ „ 0·3684 „ „ „ 0·0473 „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(C_7H_5O_2)_3$
C....	73·71	73·61	73·97
H....	4·37	3·85	4·11

Gelegentlich dieser Versuche habe ich mich überzeugt, dass die völlige Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach den bisherigen Vorschriften nicht nur umständlich ist, sondern auch auf unsicherer Grundlage ruht.

Einmal ist die Diresorcindicarbonsäure in Wasser nicht gar so unlöslich, dass eine vollständige Trennung derselben vom Phloroglucin oder von dessen Carbonsäure ganz einfach wäre, dann, was noch mehr ins Gewicht fällt, ist die Schnelligkeit, mit welcher die beiden Phenole carboxylirt werden, eine sehr ungleiche.

Das Phloroglucin wird mit Kaliumcarbonat erwärmt schon bei 60—70° und fast augenblicklich in die Carbonsäure verwandelt das Diresorcin unter denselben Umständen gar nicht, und auch beim Kochen langsam, so dass nach einstündigem Kochen etwa die Hälfte, nach zweistündigem fast ein Drittel noch unverändert ist.

Wenn man daher nach Herzig-Zeisel[1] verfährt, wird beim Ausschütteln mit Äther dieser neben Phloroglucin und etwas Diresorcincarbonsäure noch Diresorcin aufnehmen, und letzteres in um so grösseren Mengen, in je kleinerem Maasstabe man arbeitet, je rascher daher das „Aufkochen" eintritt. Diesem Fehler

[1] Monatshefte für Chemie. IX. 1882.

kann man allerdings dadurch begegnen, dass, wie Will[1] es ursprünglich schon empfohlen hat, auch schon die nicht angesäuerte Lösung mit Äther erschöpft wird. Als dies bei einer Reinigung nach Herzig-Zeisel einmal geschehen, nahm der Äther fast 10 Procent vom Rohmateriale unverändertes Diresorcin auf.

Man kann diese Fehlerquellen umgehen, und ohne die Ausbeute besonders zu schmälern, das lästige Ausschütteln mit Äther ganz vermeiden, wenn man folgendermassen vorgeht:

Ein Theil feingepulvertes Phloroglucin des Handels wird in einem Theile Wasser kochend gelöst, kleine Mengen ungelösten Diresorcins dabei weiter nicht beachtet. Die Flüssigkeit wird rasch auf 60—70° abgekühlt, in ein auf dieselbe Temperatur gebrachtes Bad getaucht und in dieselbe zwei Theile feingepulvertes Kaliumhydrocarbonat eingetragen, die Hälfte etwa, der anfänglichen Gasentwickelung wegen in Antheilen, die andere Hälfte auf einmal. Man belässt im Wasserbade, bis der Kolbeninhalt fest breiig geworden ist und an Consistenz nicht mehr zunimmt, vermischt mit 6—8 Theilen warmen Alkohol, schüttelt tüchtig durch und lässt dann völlig erkalten, wobei es zweckmässig ist, den Kolben mit Leuchtgas zu füllen. Bis daher dauern die Operationen bei nicht zu grossen Mengen wenige Minuten.

Das in Alkohol Unlöslcihe besteht aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und dem Kalisalz der Phloroglucincarbonsäure, das sowohl in Kaliumcarbonatlösung, als in Alkohol sehr schwer löslich, während das Diresorcin, das völlig unverändert blieb, im Alkohol aufgelöst ist. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol, zum Schlusse mit Alkoholäther gut nach, lässt den Filterrückstand einige Zeit an der Luft liegen und verreibt ihn sorgfältig mit einem abgekühlten Gemisch von zwei Theilen concentrirter Salzsäure und zwei Theilen Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet und das ursprünglishe Salz in einen dicken Brei der Phloroglucincarbonsäure verwandelt ist. Diese wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, noch feucht mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Wasser in einer geräumigen Schale, die mit einem Uhrglase bedeckt ist, gekocht, bis alles in Lösung gegangen

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 17, 2106.



und die Kohlensäureentwickelung beendigt ist und dann zur Krystallisation hingestellt. Das nach dem Erkalten ausfallende reine Phloroglucin ist fast völlig weiss, und beträgt 50 bis 60 Procent vom Ausgangsmaterial, weitere Mengen gibt die Mutterlauge beim Eindampfen, andere Antheile lassen sich aus dem wässerigem Filtrate von der Carbonsäure gewinnen.

Da die beschriebenen Methode nur kurze Zeit und einfache Operationen erfordert, kann man im Verlauf von zwei Stunden ohne Schwierigkeit wieder auskrystallisirtes Phloroglucin beschaffen. Sie empfiehlt sich besonders dann, wenn kleinere Mengen von Phloroglucin zu verarbeiten sind, sie wird aber auch beim Arbeiten im Grossen mit Vortheil anzuwenden sein, da kleine Verluste schon durch den Wegfall des Arbeitens mit Äther aufgewogen werden.

Über das Kynurin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Vor einem Jahre habe ich in einer Mittheilung über das Cinchonin[1] den Nachweis erbracht, dass unter den Oxydationsproducten dieses Alkaloides unter anderem auch das Kynurin vorkommt, jenes Oxychinolin, das von O. Schmiedeberg und O. Schultzen durch Erhitzen der im Hundeharn vorkommenden Kynurensäure dargestellt und später besonders von M. Kretschy untersucht worden ist. An derselben Stelle findet sich auch die Angabe, dass die Entstehung von Kynurin aus dem Cinchonin für dessen Constitution desshalb nicht von Bedeutung ist, weil jenes durch Oxydation der Cinchoninsäure entstehe. Eine Beschreibung der betreffenden Versuche ist bis heute unterblieben, weil an sie anknüpfend eine Feststellung der bis heute nicht genau bekannten Constitution des Kynurins versucht worden ist und eine gemeinschaftliche Veröffentlichung beabsichtigt war. Die letztberührte Untersuchung hat den gewünschten Erfolg bisher nicht gehabt, eine Fortsetzung derselben ist mir in der nächsten Zeit nicht möglich, wesshalb ich die bisher gemachten Beobachtungen nicht länger zurückhalten möchte. Es sei noch vorangeschickt, dass das Kynurin auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonidins in relativ reichlicher Menge[2] nachzuweisen war, während

[1] Monatshefte für Chemie IX, 783.

[2] Der „Cinchonidinsyrup" wurde mit Ätzbaryt gesättigt und dann einer fractionellen Fällung mit Alkohol und Äther unterworfen. Die in Äther am leichtesten löslichen Fractionen gaben mit Platinchlorid einen

es als Spaltungsproduct des Chinins nicht auftritt. Auch eine dem Kynurin analoge Verbindung, welche ein Methoxykynurin hätte sein können, liess sich unter den Oxydationsproducten des Chinins nicht auffinden.

Die Oxydation der Cinchoninsäure zu Kynurin erfolgt ziemlich schwierig. Immerhin dürften besonders nicht zu grosse Quantitäten von Kynurin aus Cinchoninsäure bequemer zu beschaffen sein als aus Hundeharn, da das hier beschriebene Verfahren etwa 10 Procent Kynurin vom Gewicht der Cinchoninsäure liefert.

50 *g* wasserfreie Cinchoninsäure, 20 *g* CrO_3 und 30 *g* concentrirte Schwefelsäure in etwa 200 cm^3 Wasser gelöst, dampft man am Wasserbade bis zur Dunkelbraunfärbung ein und erwärmt unter Ersatz der verdunstenden Flüssigkeit, bis die Farbe rein grün ist. Bis dahin verstreichen etwa 20 Stunden. Während dem Eindampfen entweicht Kohlensäure, die aber nicht in Bläschen sichtbar wird, doch mit Hülfe vorgelegten Barytwassers beim

---

reichlichen Niederschlag in Form kleiner Prismen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden.

Dieses Platinsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2954 *g* verloren bei 100° 0·0144 *g* H_2O und lieferten 0·3215 *g* CO_2, 0·0666 *g* H_2O und 0·0786 *g* Pt.

Berechnet für $(C_9H_7NO)_2PtCl_6H_2$		Gefunden
C	30·85	31·20
H	2·28	2·64
Pt	27·85	27·97
$2H_2O$	4·89	4·87.

Aus dem Platinsalz liess sich das basische Chlorhydrat des Kynurins darstellen, das nach dem Trocknen bei 100° sich bei 186—87 verflüssigte und aus diesem das Kynurin mit all' seinen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, abscheiden.

0·2327 *g* des Chlorhydrates verloren bei 100° 0·0239 *g* H_2O.

Berechnet für $(C_9H_7NO)_2HCl+2H_2O$		Gefunden
H_2O	9·93	10·27.

Einengen in einem geschlossenen Gefäss reichlich nachzuweisen ist.

Die grüne Lösung scheidet nach dem Vermischen mit viel Wasser und vollständigem Erkalten unveränderte Cinchoninsäure ab, eine zweite Krystallisation liefert die Mutterlauge nach entsprechender Concentration.

Hierauf trägt man die grüne Lösung in überschüssige kalte Kalilauge ein und scheidet die organischen Kalisalze vom Chromhydroxyd und von den anorganischen Kaliumverbindungen in bekannter Weise ab.

Die vom letzten Rest des Kaliumsulfats durch Alkohol befreite wässerige Lösung der organischen Verbindungen wird vorsichtig mit Kupfersulfat versetzt, so lange die Fällung des cinchoninsauren Kupfers sich vermehrt, dann filtrirt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach einigem Stehen bilden sich lange spröde Nadeln des basischen Chlorhydrates vom Kynurin, deren Menge etwa 4 *g* beträgt. Die Mutterlauge enthält noch Cinchoninsäure und Kynurin, von denen erstere nach dem Eindampfen und Entfernung der anorganischen Verbindungen wieder als Kupfersalz, letzteres durch Soda ausgefällt wird.

Das so erhaltene Kynurin besitzt alle die Eigenschaften des Präparats aus Cinchonin oder aus Kynurensäure; es schmilzt bei 201°, sein basisches Chlorhydrat lufttrocken zunächst bei 110 bis 115, nach später eintretendem Wiedererstarren dann nochmals bei 187°, bei welcher Temperatur auch das wasserfreie Salz schmilzt.

0·1403 *g* des basischen Chlorhydrates verloren bis 105° getrocknet 0·1263 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2HCl+2H_2O$
H_2O	9·97	9·93

0·2273 *g* des Chloroplatinates verloren bei 110° getrocknet 0·0112 *g* und lieferten verbrannt 0·2466 *g* CO_2, 0·0451 *g* H_2O und 0·0605 *g* Pt.

	Berechnet	Gefunden
C	30·85	31·11
H	2·28	2·31
Pt	27·85	27·95
$2H_2O$	4·89	4·92

Ein Parallelversuch mit Cinchoninsäure aus demselben Vorrathsgefässe, bei welchem die Oxydation unterlassen, sonst aber die beschriebenen Operationen ausgeführt wurden, lieferte nicht die Spur Kynurin, zeigte also, dass dieses thatsächlich durch Oxydation entstehe und nicht etwa der Cinchoninsäure nur beigemischt sei.

Die Bildung des Kynurins lässt sich am einfachsten unter der Annahme erklären, dass primär eine Oxycarbonsäure entsteht, die unter Kohlensäureabspaltung leicht in Kynurin übergeht. In diesem Falle wäre das Kynurin als β-Oxychinolin anzusehen, da dem Carbostyril die α-Stellung zukommt, falls beide Körper als Phenole betrachtet werden.

Um der möglicherweise entstehenden Oxysäure habhaft zu werden, habe ich bei einem anderen Oxydationsversuche die Ausfällung des Chroms mit überschüssiger Kalkmilch in der Kälte bewirkt und dann erst zum Kochen erhitzt, als durch Kohlensäure der Überschuss an Ätzkalk neutralisirt war. Es liessen sich diesmal (aus 50 g Cinchoninsäure) nur 1·5 g Kynurin abscheiden, alle Versuche aber, eine Oxycarbonsäure des Chinolins zu isoliren, scheiterten. Nachdem fractionirte Krystallisationen und Fällungen mit verschiedenen Salzen resultatlos blieben, habe ich die einzelnen Fractionen der wiedergewonnenen Cinchoninsäure auf hohe Temperaturen erhitzt, in der Hoffnung, die Bildung eines Oxychinolins, also das Vorhandensein einer Oxycarbonsäure nachweisen zu können; auch diese Versuche verliefen ohne das erhoffte Gelingen.

Dieser Misserfolg lässt eine Entscheidung über die Constitution des Kynurins umso weniger zu, als er auch die Deutung zulässt, der Eintritt des Hydroxyls erfolge durch Ersatz des Carboxyls, also in der γ-Stellung.

Den bekannten Eigenschaften des Kynurins sei zugefügt, dass es beim Kochen mit überschüssigem Zinn und Salzsäure, ebenso unter verschiedenen Verhältnissen mit salpetriger Säure behandelt, unverändert bleibt, und mit Ätzkali und Jodäthyl gekocht, neben einem quaternären Jodid zwei in Ätzkali nicht lösliche Körper liefert, von denen der eine bei 295—300°, der andere über der Thermometergrenze siedet. Nach Analyse ihrer Platinsalze haben sie die gleiche Zusammensetzung, und zwar

die des Kynurinäthyläthers. Äthyljodid wirkt übrigens schon auf eine alkoholische Kynurinlösung ein.

Nachstehende Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, die Beziehungen zwischen dem Carbostyril und dem Kynurin festzustellen, die in dem Verhältnis von Laktam zu Laktim stehen könnten, wie der gleiche Schmelzpunkt, die Überführung beider in Oxalylanthranilsäure, ferner die Fähigkeit beider, isomere Äthylverbindungen zu liefern, nicht ganz unmöglich macht.

Hierüber konnte die Überführung des Kynurins in Chlorchinolin Aufschluss geben, das, wenn die berührte Beziehung bestünde, mit dem α-Chlorchinolin identisch sein müsste.

Schon M. Kretschy hat aus Kynurin ein Chlorchinolin darzustellen versucht, es aber sicher nicht im reinen Zustand gewonnen.

Man erhält es ohne Schwierigkeit und in sehr guter Ausbeute, wenn getrocknetes Kynurin mit dem gleichen Gewicht Phosphoroxychlorid und dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Phosphorpentachlorid etwa eine Stunde auf 100—110° erhitzt wird. Nach dem Eintragen in Eiswasser scheidet überschüssige Soda ein Öl ab, das mit Wasserdampf leicht übergeht und bei guter Kühlung häufig schon im Kühlrohr erstarrt.

Es riecht nach Chinolin, ist in Wasser auch in der Hitze sehr schwer, in Äther und Alkohol äusserst leicht löslich, krystallisirt aus den letztgenannten Lösungsmitteln aber erst nach Wochen wieder aus, während es aus Wasser bald wieder krystallisirt ausfällt. Es ähnelt im Ansehen dem α-Chlorchinolin zum Verwechseln, wird durch dieses auch in der Krystallisation angeregt, ist aber mit diesem nicht identisch. Der Schmelzpunkt der rohen Verbindung liegt bei 32°, durch fractionelles Destilliren im Wasserdampf, dann durch Überführen in die Salzsäureverbindung, Umkrystallisiren dieser aus Alkoholäther und Zerlegen mit Soda erhöhte er sich auf 34°, dann aber nicht mehr.

0·1147 *g* des über H_2SO_4 getrockneten Chlorchinolins gaben 0·2785 *g* CO_2 und 0·0444 *g* H_2O.

0·2664 *g* gaben 0·2334 *g* AgCl.

	Gefunden		Berechnet für C_9H_6ClN
C	66·21	—	66·05
H	4·30	—	3·67
Cl	—	21·65	21·71

Das α-Chlorchinolin schmilzt bei 38°, also nur 4° höher als die isomere Verbindung aus Kynurin; dass letzteres nicht etwa blos verunreinigtes α-Chlorchinolin, sondern eine besondere Verbindung ist, zeigte das Verhalten gegen Wasser beim Erhitzen auf 120°.

Anfänglich zeigte sich keinerlei Veränderung und bei einem Parallelversuch mit α-Chlorchinolin beobachtete ich mit Verwunderung dasselbe, trotzdem Friedländer unter denselben Umständen aus α-Chlorchinolin Carbostyril erhalten hatte.

Da nach beiden Versuchen die Einschmelzröhren stark angegriffen waren und es nicht unwahrscheinlich schien, dass das gebildete Alkali die Umsetzung verhindert habe, wurde bei zwei Versuchen dem Wasser so viel Salzsäure zugefügt als zur Neutralisation der freiwerdenden anorganischen Basen nothwendig schien. In der That gelang jetzt die Überführung des α-Chlorchinolins in Carbostyril ganz nach Friedländer's Angaben, und als das Chlorchinolin aus Kynurin in derselben Weise mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt wurde, ging es, wenn auch weit schwieriger, in Kynurin über.

Damit ist die Verschiedenheit beider Chlorchinoline ausser Zweifel, Kynurin und Carbostyril können in der Beziehung von Laktam und Laktim nicht stehen. Das α-Chlorchinolin unterscheidet sich von seinem Isomeren auch noch dadurch, dass es in verdünnter Salzsäure schwer, letzteres dagegen leicht löslich ist. In dem 60fachen Volum verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid vermischt, scheidet ersteres ein körnig krystallinisches, letzteres ein feinnadeliges Platinsalz ab. Das letztgenannte Chloroplatinat lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Formel $(C_9H_6ClN)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$ entsprechen.

Ob das Kynurin das β- oder das γ-Oxychinolin ist, kann nicht festgestellt werden. Eine grosse Zahl anderer Versuche, von denen ich eine Entscheidung erhoffte, blieben ganz ohne Resultat.

Über das Codeïnmethyljodid

von

Zd. H. Skraup und **D. Wiegmann.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Beim Erhitzen von Morphin mit alkoholischer Kalilauge haben wir[1] als einziges flüchtiges Product Äthylmethylamin erhalten, welche Beobachtung mit Angaben, die L. Knorr[2] zu Anfang dieses Jahres gleichzeitig mit uns gemacht hat, nicht in Übereinstimmung zu bringen war. Wir haben desshalb weitere Versuche angestellt, deren Resultat mit dem unserer früheren Untersuchung vollständig übereinstimmt, die aber nur in aller Kürze beschrieben werden sollen, da Knorr inzwischen eine zweite Mittheilung[3] veröffentlicht hat, die, im Widerspruch mit seiner ersten, in Einklang mit unseren Wahrnehmungen kommt.

War unsere Annahme, dass im Morphin der Stickstoff gleichzeitig eine Methyl- und eine Äthylgruppe bindet, richtig, dann war zu erwarten, dass das Codeïnmethyljodid, welches beim Erhitzen mit Alkalien in Methylmorphimetin übergeht, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Äthyldimethylamin liefert und nicht Dimethylamin, das Knorr als einziges flüchtiges Spaltungsproduct des Methylmorphimetins erhalten haben wollte.

Diess ist nun thatsächlich eingetroffen, man erhält wieder über 50 Procent des Ausgangsmateriales in Form von flüchtigen Basen, die ausser einer kleinen Menge von Trimethylamin bloss Äthyl-

---

[1] Monatshefte für Chemie X.

[2] Ber. Ber. 22, 181.

[3] Ebend. 1113.

dimethylamin enthalten. Durch fractionelles Krystallisiren der Platinsalze ist die Trennung beider Basen leicht ausführbar, und erhält man das Chloroplatinat der letztgenannten hiebei in dicken Oktaëdern, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol löslich sind, und bei 193° schmelzen.

Durch eine Reihe von widersprechenden Angaben und eigenen Beobachtungen über das Verhalten des Morphins wurden wir veranlasst, die einheitliche Natur desselben zu prüfen. Es sei kurz erwähnt, dass beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in der verschiedensten Weise erhaltene Fractionen von Morphin und von Codeïnmethyljodid keine nennenswerthen Unterschiede zeigten und wir auch sonst keine Beobachtungen gemacht haben, die der Auffassung des Morphins als chemisches Individuum entgegenstünden.

Hieran sei noch eine Bemerkung geknüpft: Die zweite Mittheilung von Knorr ist, soweit sie die Verknüpfung des Morphinstickstoffs betrifft, nicht eine Bestätigung seiner, sondern unserer früheren Untersuchung; denn die Thatsache, dass der Morphinstickstoff neben einer Methylgruppe noch eine Äthylgruppe bindet, war durch unsere Mittheilung bereits bewiesen. Wir waren darum überrascht, dass Herr Knorr den von uns erbrachten Nachweis in keiner anderen Weise erwähnt, als mit der einzigen Bemerkung,[1] „dass auch von anderer Seite über Morphin gearbeitet wird."

[1] S. 1116.



Über das Methysticin

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

In der Wurzel von Macropiper Methysticum, einer in Polynesien einheimischen Piperacee, welche von den Eingeborenen Kawa-Kawa oder auch Ava-Ava genannt, und zur Herstellung eines berauschenden Getränkes verwendet wird, fand Cuzent zu Anfang der 60er Jahre einen krystallisirten indifferenten Körper, welchem er den Namen Kawain[1] beilegte. Fast gleichzeitig mit Cuzent untersuchte Gobley in Gemeinschaft mit O. Rorke die Kawawurzel und stellte aus dieser nach derselben Methode wie Cuzent einen Körper dar, welcher in seinen Eigenschaften mit dem Kawain übereinstimmte, den er aber Methysticin[2] nannte.

Später befassten sich noch mit der Kawawurzel Nölting und Kopp[3] und schliesslich Levin,[4] welch letzterer jedoch dieselbe nur in pharmacologischer Beziehung studirte.

Cuzent beschreibt das Methysticin als weisse, aus seidenglänzenden zarten Kryställchen bestehende Substanz, welche in kaltem Alkohol nur schwer, leicht dagegen in heissem Alkohol löslich ist, und zwischen 120—130° schmilzt.

Nach Gobley liegt der Schmelzpunkt des Methysticins bei 130° und nach Nölting und Kopp bei 134—135° C.

---

[1] Comptes rend., 1861, pag. 205.

[2] Journal de Pharmacie et Chimie, 1860, pag. 598.

[3] Moniteur scientifique, 1874, pag. 920.

[4] Über Piper Methysticum v. D. L. Levin, Berlin, 1886, Verb. August Hirschwald.

Keiner der eben erwähnten Autoren legt dem Methysticin eine bestimmte Formel bei und ihre Angaben über die Zusammensetzung desselben differiren erheblich unter einander, wie dies aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

In 100 Theilen Methysticin findet nämlich:

	Cuzent Mittel aus 20 Analysen	Gobley 1 Analyse	Nölting und Kopp 1 Analyse
C......	65·847	62·03	66·35
H	5·643	6·1	5·21
O......	28·51	30·75	28·44
N......	—	1·12?	—

Von Versuchen, die geeignet wären, die Constitution des Methysticins aufzuklären, findet sich in der Literatur — eine einzige Angabe Nölting's und Kopp's[1] ausgenommen, welche behaupten, bei der Oxydation des Methysticins mit Salpetersäure Benzoesäure erhalten zu haben, die aber, wie ich weiter unten zeigen werde, ganz falsch ist — nichts angeführt.

Aus diesem kurzen historischen Überblick ersieht man nun deutlich, dass zur Zeit, als ich meine Untersuchungen über das Methysticin begann, weder die Formel desselben festgestellt, noch irgend etwas über seine Constitution bekannt war.

Darstellung und Eigenschaften des Methysticins.

Das Methysticin, welches ich zu der vorliegenden Arbeit verwendete, habe ich selbst aus der Kawawurzel nach den Angaben Cuzent's[2] und Gobley's dargestellt.

Zu diesem Behufe wurde die gemahlene Wurzel mit siedendem 80°igen Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug durch Abdestilliren eines Theiles des Alkohols concentrirt und dann mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle trennte ich dann von der darüberstehen-

[1] S. loco citat.

[2] S. loco citat.

den Mutterlauge, aus welcher sich durch weitere Concentration noch eine geringe Menge von Krystallen gewinnen liess und reinigte dieselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 70°igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle.

Das so gewonnene Methysticin stellt blendend weisse, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose prismatische Nadeln dar, die bei 137° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, heisses Wasser, Petroleumäther und Äther nehmen nur wenig davon auf. Etwas leichter ist es in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, am leichtesten in siedendem Alkohol löslich.

Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Anstossung gelblicher aromatisch riechender Dämpfe.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es dieselbe purpurviolett.

Das Methysticin ist stickstofffrei, seine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1629*g* Substanz lieferten 0·3902 CO_2 und 0·0768 Wasser.
II. 0·152*g* Substanz lieferten 0·3643 CO_2 und 0·0704 Wasser.
III. 0·1482*g* Substanz lieferten 0·3567 CO_2 und 0·0706 Wasser.
IV. 0·1287*g* Substanz lieferten 0·3065 CO_2 und 0·058 Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5$
	I.	II.	III.	IV.	
C	65·33	65·37	65·66	65·35	65·69
H	5·2	5·15	5·2	5·0	5·1

Dass dem Methysticin thatsächlich die Formel $C_{15}H_{14}O_5$ zukommt, bestätigen auch die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchung.

---

[1] In meiner „Notiz über das Methysticin" (s. Sitzgb. der kais. Akad. der Wiss. 19. Juli 1888) habe ich den Schmelzpunkt des Methysticins mit 131° angegeben. Dieses damalige Präparat war noch durch eine geringe Menge des in der Kawawurzel reichlich vorkommenden Harzes verunreinigt. Diese Verunreinigung, welche aber die Analysenresultate nicht mehr alterirt, wie aus dem Vergleich der damals gefundenen Zahlen C.65·33 H.5·03 und C.65·47 H.5·15 mit den hier angeführten ersichtlich ist, lässt sich nur durch Umkrystallisiren des Methysticins aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle entfernen.

Einwirkung von Alkalien auf das Methysticin.

In einer früheren Mittheilung (siehe Monatshefte für Chemie Juli 1888) habe ich bereits gezeigt, dass das Methysticin beim Verschmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert und demnach ein Derivat des Brenzcatechins ist.

Nölting und Kopp geben an, dass das Methysticin sich in Kali oder Natronlauge beim Erwärmen auflöse und beim Erkalten der Lösung aus derselben wieder unverändert herauskrystallisire und empfehlen sogar diese Eigenschaft des Methysticins zur Reindarstellung desselben zu verwerthen. Diese Angabe ist jedoch ganz unrichtig.

Das Methysticin, welches in der Kälte weder in Kali noch in Natronlauge löslich ist, löst sich zwar beim Kochen mit letzteren auf und aus der erkalteten Lösung scheiden sich auch in der That Krystalle aus, die aber nicht mehr Methysticin sind, sondern das Kali- respective Natronsalz einer neuen Säure $C_{14}H_{12}O_5$, welche ich Methysticinsäure nenne. Diese Krystalle sind nämlich, nachdem man sie von der darüberstehenden alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen hat, im Gegensatze zum Methysticin schon in Wasser leicht löslich, und können aus dieser Lösung durch Zusatz von concentrirter Kalilauge wieder ausgesalzen werden. Säuert man diese Lösung an, so scheidet sich die oben erwähnte Methysticinsäure in gelblichen Flocken aus.

Zur Gewinnung dieser Säure aus dem Methysticin verfährt man am besten auf folgende Weise.

Zehn Gramm Methysticin werden mit 300 cm^3 6%tiger Kalilauge 20 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt und die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert. Der sich ausscheidende Körper wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus siedendem 90%igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Ich erhielt nach diesem Verfahren aus 10 *g* Methysticin 5 *g* Methysticinsäure.

Die Methysticinsäure stellt zarte gelblich gefärbte seidenglänzende prismatische Nadeln dar, welche der Piperinsäure sehr ähnlich sehen, sie ist in heissem Alkohol weit schwerer löslich als das Methysticin, leicht dagegen in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Chloroform, Äther, Benzol und heisses Wasser nehmen

nur wenig von derselben auf. Sie schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung. Das entweichende Gas ist CO_2. Die alkoholische Lösung der Methysticinsäure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Die Analyse ergab:

I. 0·2501 *g* Substanz lieferten 0·5893 *g* CO_2 und 0·1093 Wasser.

II. 0·1393 *g* Substanz lieferten 0·3298 *g* CO_2 und 0·0602 Wasser.

III. 0·1646 *g* Substanz lieferten 0·3878 *g* CO_2 und 0·0697 Wasser.

In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$
C......	64·26	64·48	64·25	64·61
H......	4·85	4·77	4·7	4·61

Kocht man bei der Darstellung der Methysticinsäure die alkalische Flüssigkeit länger als ich dies oben angegeben habe, dann trübt sich dieselbe, indem die zuerst entstandene Methysticinsäure durch die Einwirkung des Alkalis eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Unter den hiebei entstehenden Spaltungsproducten, mit deren Studium ich gegenwärtig noch beschäftigt bin und über die ich später berichten werde, findet sich auch Piperonal.

Beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt 180° entwickelt die Methysticinsäure, wie schon erwähnt, CO_2. Ich habe versucht das entweichende Kohlendioxyd quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die Methysticinsäure in einem Kölbchen, welches mit einem Chlorcalcium und einem Natronkalkrohr verbunden war, im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrome bis zum Schmelzen erhitzt.

1·0938 *g* Substanz lieferten auf diese Weise behandelt 0·1653 *g* CO_2, während die Theorie für ein Molecül CO_2 auf ein Molecül $C_{14}H_{12}O_5$ 0·1851 *g* CO_2 verlangt. Aus dem harzigen Rückstande gelang es mir durch Behandlung mit Alkohol eine geringe

Quantität eines krystallinischen Körpers zu gewinnen, der bei 93° schmolz und zweifellos mit dem weiter unten zu besprechenden Methysticol identisch ist.

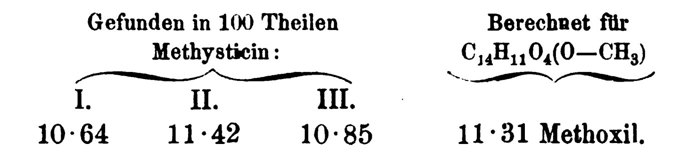
Vergleicht man nun die Formel der Methysticinsäure mit der des Methysticins

$C_{14}H_{12}O_5$	$C_{15}H_{14}O_5$
Methysticinsäure	Methysticin

dann sieht man sofort, dass sich die erstere vom letzteren um ein Minus von CH_2 unterscheidet. Zieht man ferner in Betracht, dass dem Methysticin absolut keine sauren Eigenschaften zukommen, während die Methysticinsäure in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass das erstere der Methyläther der letzteren ist und dass Methysticin, durch Einwirkung von ätzenden Alkalien, in Methysticinsäure und Methylalkohol zerlegt wird.

Drei nach der Zeisel'schen Methode mit dem Methysticin ausgeführte Methoxylbestimmungen bestätigen auch in der That diese Annahme.

I. 0·2498 *g* Methysticin lieferten 0·201 *g* AgJ.
II. 0·1861 *g* Methysticin lieferten 0·1612 *g* AgJ.
III. 0·2935 *g* Methysticin lieferten 0·2407 *g* AgJ.



Gefunden in 100 Theilen Methysticin:			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4(O-CH_3)$
I.	II.	III.	
10·64	11·42	10·85	11·31 Methoxil.

Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermangat.

Vier Gramm Methysticinsäure wurden in 200 cm^3 3%iger Kalilauge gelöst. Die Lösung auf 50° erwärmt und hierauf allmälig 200 cm^3 einer 3%igen Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Die Oxydation geht rasch von statten und es tritt gleich anfangs der heliotropartige Geruch des Piperonals auf. Nachdem sich der Braunstein abgesetzt hatte, filtrirte ich denselben ab, wusch ihn mehrmals mit heissem Wasser aus und unterwarf das Filtrat

der Destillation; einerseits um dasselbe zu concentriren, anderseits um es von dem, bei der Oxydation entstehenden Piperonal zu befreien. In den ersten Theilen des Destillates schied sich eine geringe Menge von Krystallen aus, die bei 37° schmolzen, den Geruch des Piperonals besassen und höchst wahrscheinlich mit demselben identisch waren.

Der Destillationsrückstand, welcher 60 cm^3 betrug, wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und der ausgeschiedene pulverige Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, er löste sich in kohlensauren Alkalien und liess sich sublimiren.

Die unsublimirte Substanz schmolz bei 222°, nach der Sublimation stieg der Schmelzpunkt auf 227°.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

0·1898 *g* Substanz lieferten 0·4025 *g* Kohlendioxyd und 0·065 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4$
C	57·83	57·83
H	3·8	3·61

Der durch Oxydation der Methysticinsäure entstandene Körper ist somit mit der von Fittig und Remsen zuerst beschriebenen Piperonylsäure

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot COOH$$

identisch.

Da die Piperonylsäure ein sehr charakteristisches Kalksalz gibt, welches mit drei Molecülen Wasser krystallisirt, so habe ich einen Theil meiner Säure zur weiteren Identification derselben in das Kalksalz verwandelt und dasselbe analysirt.

0·1569 *g* des Kalksalzes verloren bei 120° getrocknet 0·0193 *g* Wasser und der Rückstand lieferte nach dem Glühen 0·0202 *g* CaO.

In 100 Theilen $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12·3	12·73

In 100 Theilen $(C_8H_5O_4)_2Ca$

	Gefunden	Berechnet
Ca	10·61	10·81.

Die Ausbeute an Piperonylsäure betrug 0·7 *g*.

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die Methysticinsäure und das Methysticin.

Bei Gelegenheit der Darstellung der Methysticinsäure hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, so oft ich dieselbe aus der noch warmen alkalischen Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausfällte, ich auffallend schlechte Ausbeuten erhielt. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen von der Methysticinsäure-Krystallisation hinterblieb dann ein Harz, welches, über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei erstarrte, aus dem sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein Körper gewinnen liess, der bei 94° schmilzt, in Alkalien unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther ist.

Er krystallisirt in flachen Prismen. Mit Phenylhydrazin gibt er ein bei 143° schmelzendes Hydrazid und besitzt somit einen Carbonylsauerstoff.

Die Analyse dieses Körpers, welchen ich Methysticol nenne, ergab:

0·145 *g* Substanz lieferten 0·3821 Kohlendioxyd und 0·0753 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$
C	71·86	72·22
H	5·76	5·55

Das Methysticol $C_{13}H_{12}O_2$ enthält 1 C-Atom und 2 O-Atome weniger im Molecül als die Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5$ und ist offenbar aus derselben durch Einwirkung der Mineralsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden. In der That lässt sich dieser Körper sehr leicht aus der Methysticinsäure schon durch blosses Kochen derselben mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhalten.

Auch das Methysticin liefert beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren direct Methysticol. Kocht man nämlich das Methysticin mit der 40fachen Gewichtsmenge $4^0/_0$tiger Salzsäure $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler, so verwandelt es sich unter CO_2 Entwickelung in eine ölige Masse, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einem gelben Harzkuchen erstarrt, aus dem man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das Methysticol gewinnen kann. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methysticols ergab:

0·203 *g* Substanz lieferten 0·535 CO_2 und 0·1005 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$
C	71·87	72·22
H	5·49	5·55

Essigsäure-Anhydrid wirkt auf das Methysticin nicht ein. Ich habe letzteres selbst nach mehrstündigem Erhitzen desselben mit einem grossen Überschusse von Essigsäure-Anhydrid auf 160° wieder unverändert zurückgewinnen können.

Das Methysticin enthält somit kein Hydroxyl.

Fasst man die Resultate der vorliegenden Arbeit zusammen, so ergibt sich Folgendes.

Das Methysticin $C_{15}H_{14}O_5$ ist der Methylester der Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5$.

Diese wieder ist, da sie bei der Oxydation Piperonylsäure liefert ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch die Seitenkette $C_7H_7O_3$ ersetzt ist, und zwar an derselben Stelle, welche die

Carboxylgruppe in der Piperonylsäure, respective in der Protocatechusäure, einnimmt.

CH_2 O O $C_7H_7O_3$ — CH_2 O O COOH

Methysticinsäure — Piperonylsäure.

Da ferner die Methysticinsäure leicht CO_2 abspaltet und sich dadurch in das Methysticol

CH_2 O O C_6H_7O

unwandelt, welches mit Phenylhydrazin ein Hydrazid liefert, so gehören von den drei Sauerstoffatomen der Seitenkette $C_7H_7O_3$ 2O einer Carboxylgruppe an, während das dritte Sauerstoffatom als Carbonylsauerstoff darin enthalten ist.

CH_2 O O $C_6H_6{=}O{-}COOH$

Das chemische Verhalten der Methysticinsäure und des Methysticins zeigt eine auffallende Analogie mit den β-Ketonsäuren und deren Ester, namentlich aber mit der Benzolylessigsäure

$$C_6H_5CO{-}CH_2{-}COOH$$

welche ebenfalls unter Kohlendioxydentwicklung schmilzt und deren Ester beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Methylphenylketon liefern.

Nimmt man nun an, dass die Methysticinsäure eine β-Ketonsäure ist, so könnte derselben die folgende Structurformel

CH_2 O O $CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}COOH$

zukommen, und dieselbe wäre dann eine Piperinylessigsäure.

Diese Annahme wird noch durch die Thatsache unterstützt, dass die Methysticinsäure ebenso wie die Piperinsäure bei der Oxydation leicht Piperonal liefert.

Ob nun die hier angeführte Structurformel für die Seitenkette $C_7H_7O_2$ die richtige ist oder aber derselben ein anderer, jedenfalls sehr ähnlicher Bau zukommt, darüber hoffe ich durch Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe und die gegenwärtig noch nicht zu Ende geführt sind, Aufschluss zu erhalten.

Nölting und Kopp behaupten, wie schon erwähnt, bei der Oxydation des Methysticins Benzoesäure erhalten zu haben, ohne jedoch eine Analyse dieser vermeintlichen Benzoesäure anzuführen.

Nach den oben citirten Thatsachen ist aber nicht leicht zu ersehen wie aus dem Methysticin Benzoesäure entstehen sollte.

Ich habe den Oxydationsversuch in derselben Weise, wie dies Nölting und Kopp [1] angeben, wiederholt, konnte aber unter den Oxydationsproducten — wie ja zu erwarten war — keine Spur von Benzoesäure nachweisen.

[1] Moniteur scientifique, 1874, pag. 921.

Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

In einer vor Kurzem unter dem Titel „Zur Kenntniss des Isochinolins" veröffentlichten Arbeit machen die Herren Claus und Edinger[1] Mittheilungen über das Verhalten der Additionsproducte von Isochinolin und Jodmethyl, einerseits gegen Silberoxyd, anderseits gegen Kalilauge.

Die genannten Chemiker haben hiernach, durch Einwirkung der erwähnten Reagentien, zwei von einander verschiedene Basen erhalten. Beide konnten nach eigener Angabe der Verfasser nicht in reinem Zustande erhalten werden und für dieselben sind ausser der Platinbestimmung der betreffenden Platindoppelsalze keine analytischen Belege beigebracht worden.

Claus und Edinger nehmen diesen Anlass wahr, um die von Stransky[2,3] auf meine Veranlassung ausgeführten Versuche

[1] Journal f. pract. Chemie. N. F. Bd. 38, S. 491.

[2] Monatshefte f. Chemie. IX. S. 751.

[3] Claus und Edinger leiten ihre Arbeit mit dem Satze ein: „Von den Additionsproducten des Isochinolins sind bis jetzt nur von Hoogewerf und van Dorp das Jodäthylat und Jodmethylat dargestellt und kurz beschrieben worden." Es ist ihnen demnach entgangen, dass ich in einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung „Zur Kenntniss des Isochinolins" (Monatshefte f. Chemie IX, S. 675) die Additionsproducte des Isochinolins mit Äthylbromid, Benzylchlorid und Phenacylbromid beschrieben habe. Dieses Übersehen ist um so auffallender, als meine Arbeit in derselben Nummer der „Monatshefte" abgedruckt ist, wie die Untersuchung

mit den Additionsproducten des Papaverins einer Kritik zu unterziehen, welche eine Entgegnung nothwendig macht.

Vor allem möge die Darstellung Claus', die einer Entstellung gleichkommt, zurückgewiesen werden, wonach Stransky lediglich eine Wiederholung der von Claus und Huetlin[1] vorgenommenen Untersuchung geliefert habe. Die citirte Abhandlung enthält nämlich über den in Frage stehenden Gegenstand, strenge genommen, Nichts. Am Schlusse derselben wird in einem nur wenige Zeilen umfassenden Anhange mitgetheilt, dass die Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins bei anhaltendem Kochen mit Kali- oder Natronlauge Halogenwasserstoff abspalten und neue, tertiäre, alkylirte Basen erhalten werden, deren Derivate verschieden sind von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Papaverins. Es wird angeführt, dass die Salze dieser Basen nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden können, dass Ammoniak die Basen aus denselben abscheidet und dass sie Platindoppelsalze liefern, die Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Sonst wird über die Eigenschaften der neuen Basen in der Abhandlung Nichts berichtet; nicht eine einzige analytische Bestimmung wird zur Stütze obiger Beobachtungen mitgetheilt, ja es wird nicht einmal verrathen, an welchen Additionsproducten des Papaverins die geschilderten Verhältnisse beobachtet worden sind.

Demgegenüber hat Stransky drei wohldefinirte und bei der Analyse rein befundene Additionsproducte auf deren Verhalten gegen Kalihydrat geprüft. In allen drei Fällen gelang es, gut

Stransky's, deren Inhalt Gegenstand von Claus' und Edinger's Angriff bildet. Nachdem ich das Papaverin als Derivat des Isochinolins erkannt und durch die Herren Stransky und v. Seutter das Verhalten seiner Alkylhalogenderivate gegen Kalihydrat hatte untersuchen lassen, war es selbstverständlich, dass ich auch den Wunsch hatte, das Isochinolin selbst in dieser Richtung zu studiren. Ich glaubte aber, dies nicht ohne Zustimmung der Entdecker des Isochinolins, der Herren Hoogewerf und van Dorp thun zu dürfen. Die genannten Herren haben mir diese Untersuchung mit dankenswerther Bereitwilligkeit überlassen und ich hatte dieselbe bereits begonnen als die Publication von Claus und Edinger erschien.

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVIII. S. 1579.



krystallisirende Basen zu isoliren, von denen eine grössere Anzahl von Salzen beschrieben worden ist, die ausnahmslos gut krystallisirten. Alle beschriebenen Basen, sowie deren Salze wurden ihrer Zusammensetzung nach durch zahlreiche Analysen belegt.

Wenn daher Claus sich des Satzes bedient: „die Angaben Stransky's, der eine Wiederholung der von mir und Huetlin früher vorgenommenen Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate, veröffentlicht", so ist dies eine dem Sachverhalte nicht entsprechende Ausdrucksweise, insoferne Claus und Huetlin eigentlich über diese Frage gar keine „Resultate", sondern nur „Auslegungen" geliefert hatten.

Bekanntlich haben Claus und Huetlin bei allen von ihnen ausgeführten Analysen von Papaverinderivaten Zahlen erhalten, welche übereinstimmend zu einer falschen Formel führten; auch war ich in der Lage[1] den genannten Forschern zahlreiche Unrichtigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte, dem Krystallwassergehalte und dergleichen nachzuweisen. Claus[2] gibt nun in der Arbeit „Zur Kenntniss des Isochinolins" selbst zu, dass seine und Huetlin's Versuche mit unreinem Materiale ausgeführt worden sind, und fügt hinzu, dass die Untersuchung mit nach meiner Vorschrift gereinigtem Materiale wiederholt worden sei; „da wir aber dabei", sagt Claus, „ abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber gefunden haben, so schien uns ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig."

Durch die letzte Publication von Claus und Edinger gelangte ich auch erst zur Kenntniss, dass Huetlin über diesen Gegenstand eine Dissertation[3] veröffentlicht habe. Nur mit

---

[1] Monatshefte für Chemie. VI. S. 692.

[2] l. c.

[3] Beiträge zur Kenntniss des Papaverins, Freiburg 1886.

In dieser Dissertation, in welcher Huetlin meine, Claus's und seine eigenen unrichtigen Angaben corrigirende Arbeit an vielen Stellen citirt, behält derselbe die falsche Papaverinformel $C_{21}H_{21}NO_4$ bei, „weil", wie er sich ausdrückt, „sich diese Zusammensetzung durch alle seine Präparate hindurchzog"; hingegen gibt er nun die Schmelzpunkte richtig an, ohne anzuführen, dass die richtigen Beobachtungen zuerst von mir gemacht worden sind.

grosser Mühe ist es mir gelungen, mich in den Besitz dieser Druckschrift zu setzen, aus welcher ich über die durch Kalilauge, beziehungsweise Silberoxyd aus den Hologenalkyladditionsproducten abscheidbaren Basen Näheres zu erfahren hoffte. Aber auch hier ist das beigebrachte Materiale ein äusserst dürftiges. Huetlin hat bei Einwirkung von Kalilauge auf Papaverin und Äthylbromid keine krystallinischen Basen, sondern nur Producte erhalten, die er selbst als „schmierig, harzig, syrupartig, voll-

---

Dass die Differenzen keine so geringen sind, als Claus glauben machen möchte, will ich an Beispielen darthun:

Claus und Huetlin finden zuerst, dass Papaverinmethyljodid wasserfrei krystallisire und bei 80° schmelze. Diese irrige Angabe wurde von mir dahin richtig gestellt, dass die Substanz 4 Moleküle Krystallwasser enthält, im wasserhältigen Zustande bei 55—60°, wasserfrei bei 195° schmelze. Gleichzeitig sprach ich die Vermuthung aus, dass Claus und Huetlin ihren Schmelzpunkt an einem theilweise verwitterten Präparate bestimmt hätten. Huetlin sagt nun in seiner Dissertation: „Dieser Schmelzpunkt (80°) ist von einer theilweise verwitterten Substanz genommen worden; die reine unverwitterte Substanz krystallisirt mit Krystallwasser schmilzt in demselben bei circa 60° und zeigt nach völliger Entwässerung den wirklichen Schmelzpunkt 195—196°." Claus und Edinger geben später 193—195° an. Während Claus und Huetlin zuerst fanden, dass das Papaverinmethyljodid wasserfrei sei, enthält dasselbe nach Huetlin's Dissertation $7^1/_2$ Moleküle, nach Claus und Edinger aber 7 Moleküle Krystallwasser. Ich selbst hatte früher einen um den Gehalt von 4 Molekülen schwankenden Betrag gefunden, welcher 13·02% fordert, während $7^1/_2$ Moleküle 21·50% verlangen. Neue Bestimmungen, die ich nun wieder ausführte, wobei aber nach Claus auf 130° erhitzt wurde, während ich früher bei 110° getrocknet hatte, ergaben nachstehende Resultate:

1. Eine Probe, etwa $^1/_4$ Stunde, nachdem sie von der Mutterlauge getrennt war, gewogen, lieferte 14·67% Wasser.
2. So rasch wie möglich gewogen 18·24% Wasser.
3. Nach $^1/_4$stündigem Stehen an der Luft gewogen 15·23% Wasser.
4. Nach 48stündigem Stehen an der Luft gewogen 9·30% Wasser.

Die Bestimmungen fielen also etwas höher aus, als meine älteren, obwohl sie den von Claus und dessen Schülern angegebenen Betrag in keinem Falle erreichen. Die Substanz verwittert eben sehr rasch, und es besteht daher immer die Gefahr, dieselbe entweder noch feucht zu wägen oder aber, nachdem sie bereits einen Verlust an Krystallwasser erlitten hat. Übrigens halte ich es auch für wahrscheinlich, dass bei der Temperatur von 130° schon eine langsame Zersetzung beginnt, denn die Proben färben sich dunkel.

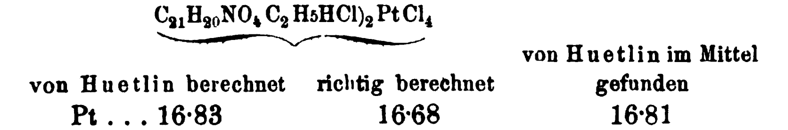
kommen unkrystallinisch" bezeichnet. Auch gelang es ihm nicht krystallinische Salze aus diesen Producten darzustellen.

„Eine sehr salzsaure Lösung der Schmiere", sagt Huetlin, „wurde mit dem dreifachen Volum Alkohol übergossen, Platinchlorid zugefügt und Monate lang sich selbst überlassen, wonach eine geringfügige Menge des Platindoppelsalzes in kleinen Kryställchen erhalten wurde."

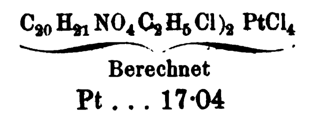
Der Platingehalt dieses Doppelsalzes entspricht nun, nach Huetlin, dem von dem Chloroplatinate der angeblichen neuen tertiären Base geforderten, aber auch dies nur unter der Voraussetzung, dass dem Papaverin jene Formel zukommen würde, welche Hesse und Claus ihm zugeschrieben haben, die ihm aber thatsächlich nicht zukömmt, wie Claus jetzt selbst zugegeben hat.

Tritt man der Sache aber näher, so findet man, dass auch diese ausserordentliche Übereinstimmung mit der falschen Formel eine scheinbare und nur dadurch zu Stande gekommen ist, dass Huetlin den theoretischen Procentgehalt der falschen Formel an Platin mit Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins berechnet hat, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

In 100 Theilen:



$C_{21}H_{20}NO_4C_2H_5HCl)_2PtCl_4$		
von Huetlin berechnet	richtig berechnet	von Huetlin im Mittel gefunden
Pt . . . 16·83	16·68	16·81



$C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Berechnet
Pt . . . 17·04

Es kann natürlich nicht meine Aufgabe sein, die an krystallisirten und durch die Analyse charakterisirten Substanzen gemachten Erfahrungen mit solchen zu vergleichen, die an Körpern gewonnen wurden, die als „Schmieren" bezeichnet werden und zu deren Herstellung überdies ein unreines Ausgangsmaterial verwendet worden ist. Wenn ich daher die Ver-

suche Stransky's wiederhole, so geschieht es hauptsächlich, um dessen Angaben zu controlliren.

Das Additionsproduct von Papaverin und Bromaethyl wurde in gleicher Weise, wie es Claus, Huetlin, und auch Stransky thaten, mit der doppelten Menge Ätzkali und der zehnfachen Menge Wasser am aufsteigenden Kühler gekocht, wobei ich alle jene Beobachtungen machen konnte, welche die genannten Forscher anführen. In Einem verhielt sich aber das bei meinem Versuche sich ausscheidende dunkle Öl anders, als es bei Huetlin der Fall gewesen zu sein scheint. Derselbe führt an, dass er dieses Product so lange mit Wasser gewaschen habe, bis keine Spur einer alkalischen Reaction zu beobachten war. Ich fand, dass dieses Öl, mechanisch von der alkalischen Lösung getrennt und mit nicht allzu viel Wasser übergossen, sofort und leicht in Lösung gehe, sich aber wieder ausscheide, wenn die Lösung mit Kalilauge versetzt wird. Aus beiden Lösungen scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle der von Stransky beobachteten Base aus, die aber auch durch Schütteln des Öles mit der ersten alkalischen Flüssigkeit, wenn auch nicht immer, erhalten werden konnten. Ausserdem scheiden sich aber aus der alkalischen Lösung des Öles manchmal noch feste, mehr oder weniger dunkelgefärbte Substanzen aus, die in Wasser nicht, in Alkohol hingegen leicht löslich sind, und in diesem Lösungsmittel mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung geben. Ich habe über die näheren Umstände der Ausscheidung dieser Körper, die, nach der Reaction mit Eisenchlorid zu schliessen, wahrscheinlich vorzugsweise jene gut krystallisirenden Substanzen in unreinem Zustande enthalten, die ich weiter unten besprechen werde, bisher Sicheres nicht ermittelt, und behalte mir neue Studien hierüber vor.

Die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften; sie schmilzt im Krystallwasser unter 100° wasserfrei, was bisher nicht angegeben worden ist, bei 175—180°

0.1971 *g* Substanz bei 105° getrocknet, gaben 0·4941 *g* Kohlensäure und 0·1121 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5)_2O$
C . . .	70·29	70·21
H . . .	6·50	6·91

Es ist somit festgestellt, dass bei der in Rede stehenden Reaction wirklich eine krystallisirte Base von jener Zusammensetzung entstehe, wie sie von Stransky ermittelt wurde. Die Eigenschaften dieser Base mit jenen zu vergleichen, welche Claus und dessen Schüler ihrer Base zuschreiben, die sie aber nie in reinem Zustande darstellen konnten, ist selbstverständlich nicht recht durchführbar, doch will ich es, so weit es angeht, immerhin thun.

Meine Base ist in warmem Wasser leicht löslich, in Äther hingegen unlöslich. Die Salze krystallisiren sehr gut, wie bereits Stransky gezeigt und wie ich selbst mich neuerdings überzeugt habe.

Claus und Edinger geben für die Base aus Papaverinmethyljodid an, ohne Weiteres über dieselbe und ihre Eigenschaften mitzutheilen, sie sei in Wasser kaum, in Äther ziemlich leicht löslich und die Salze seien alle nicht krystallisirbar.

Meine Base giebt kein kohlensaures Salz, was auf folgende Weise bewiesen wird: In eine wässerige warme Lösung der Base wurde Kohlensäure eingeleitet, wobei sich Krystalle ausschieden, die abfiltrirt und auf einem Uhrglase mit verdünnter Salzsäure übergossen wurden; es fand keine Spur einer Gasentwicklung statt und es konnte eine solche auch nicht beobachtet werden, als die Salzsäure unter dem Mikroskope den Krystallen zugefügt wurde, welche eben nur wieder auskrystallisirte Base waren.

Auch nach Claus und Edinger bilden die aus den Additionsproducten durch Alkalien abgeschiedenen Basen keine kohlensauren Salze und wird dies als ein Hauptunterschied von jenen hingestellt, die durch Silberoxyd entstehen. Ich habe aus Huetlin's Angaben nicht die Überzeugung gewinnen können, dass darin thatsächlich ein Unterschied begründet sein müsse. Er äussert sich hierüber nämlich wie folgt: „In einem Theile (der mit Silberoxyd gewonnenen Base in wässeriger Lösung) leitete ich, um das kohlensaure Salz darzustellen, Kohlensäure“ . . . . : „aus derselben erhielt ich beim langsamen Verdunsten einzelne, in eine harzige Schmiere eingebettete, kleine, körnige Krystalle, offenbar des kohlensauren Salzes, deren Menge aber so gering war, dass sie für eine quantitative Analyse nicht ausreichte.“

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal finden die wiederholt genannten Chemiker zwischen den Salzen der Basen, die mit Silberoxyd gewonnen wurden, und jenen, die Kalilauge liefert, in dem Verhalten gegen Ammoniak. Erstere, die identisch sind mit den Additionsproducten des Papaverins mit Halogenalkylen, sind gegen Ammoniak unempfindlich, letztere werden „sofort“ gefällt.

Ich habe diesen Versuch sehr oft wiederholt und habe gefunden, dass die Alkylhalogenadditionsproducte nicht gefällt werden, während eine Salzlösung der Basen, die mit Kalilauge abgeschieden wurden, mit Ammoniak versetzt, zwar nie „sofort“ einen Niederschlag lieferten, aber in concentrirter Lösung thatsächlich, nach längerem Stehen, die freie Base in sehr schön ausgebildeten Krystallen absetzten.

Auch in ihren Platinchloriddoppelsalzen unterscheiden sich nach Claus die beiden Basen, mit Silberoxyd und Kalilauge gewonnen, wesentlich von einander. Die Chlorhydrate der Ersteren, sowie die mit ihnen identischen Additionsproducte mit Chloralkylen, geben krystallisirte, wasserfreie Doppelsalze, welche sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen; die durch Kalilauge abgeschiedenen Basen hingegen krystallwasserhältige, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Das aus der Methylbase gewonnene Doppelsalz ist nicht krystallisirt und enthält Ein Molekül Wasser (Claus und Edinger); das obenerwähnte Äthylsalz, welches Huetlin aus seinen Schmieren dargestellt hat, enthielt ebenfalls 1 Molekül Wasser, war aber krystallisirt.

Über diesen Punkt habe ich nachstehendes Beobachtungsmateriale gesammelt.

Das von mir vor mehreren Jahren dargestellte Platindoppelsalz des Papaverinbenzylchlorids wurde damals wasserfrei befunden, dasselbe gilt von demjenigen, welches vor Kurzem v. Sentter aus dem Phenacylchloridadditionsproducte erhalten hat.

Stransky führt bei Beschreibung der Doppelsalze, welche aus den Basen hergestellt worden sind, die durch Zersetzung von Äthyl-Bromid, Methyljodid- und Benzylchlorid-Papaverin mit Kalihydrat entstehen, an, sie seien bei 100° getrocknet worden, ohne mitzutheilen, wie gross der Gewichtsverlust bei dieser Tem-

peratur gewesen sei, hingegen sagt er zum Schlusse seiner Arbeit ausdrücklich, die Doppelsalze wären wasserfrei gewesen. Alle drei Salze waren krystallisirt und konnten, ohne Zersetzung zu erleiden, aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Für das Methyl- und das Äthylderivat konnte ich mich aus Stransky's eigenem Analysenbuch jedoch überzeugen, dass bei 100° thatsächlich ein Gewichtsverlust stattgefunden habe, auf welchen er unverzeihlicher Weise nicht Rücksicht genommen hat.

Stransky hat hiernach an dem Äthylderivate bei 0·2430 *g* Substanz bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·0045 *g* notirt, entsprechend 1·85% Wasser, ein Betrag, der innerhalb jener Zahlengrenzen liegt, die Huetlin an seinem unreinen Präparate gefunden hat.

Beim Methylderivat Stransky's (nach dessen Notizen) erlitten 0·2530 *g* Substanz bei 100° einen Gewichtsverlust von 0·0105 *g* oder 4·15% Wasser. Das Platindoppelsalz, welches ich aus dem von mir selbst dargestellten Äthylpapaveriniumoxyd bereitet habe, war ebenfalls wasserhältig, es zeigte sich gegen siedendes Wasser vollkommen beständig und wurde daraus in schönen Nädelchen erhalten.

I. 0·2270 *g* nach 24stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 125° 0·0119 *g* Wasser.

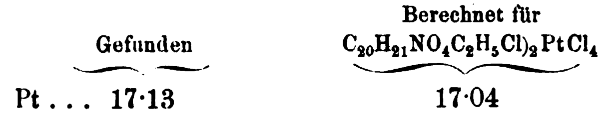
II. 0·3306 *g* nach 16stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 128° 0·0170 *g* Substanz.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4+3^1/_2H_2O$
H_2O . .	5·24	5·14	5·27

0·2755 *g* dieses getrockneten Salzes lieferten 0·0472 *g* Platin.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt . . .	17·13	17·04

Das durch Kochen von Papaverinäthylbromid mit Salzsäure und Platinchlorid erzeugte Doppelsalz erwies sich bei einem von mir ausgeführten Versuche als wasserfrei.

Auch das Methylpapaveriniumchloroplatinat habe ich bezüglich seines Wassergehaltes einer Controlle unterzogen; eine geringe Menge von Stransky stammenden Doppelsalzes wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt, ohne dass eine Spur von Zersetzung stattfand. Es schied sich in schönen gelben Nadeln ab.[1]

0·2154 *g* nach 14stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 105° 0·0099 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl)_2PtCl_4+3H_2O$
H_2O . . .	4·59	4·61

Eine Probe des Jodmethylpapaverins wurde hierauf in wässeriger Lösung mit Chlorsilber behandelt und die so erhaltene Chlorverbindung mir Platinchlorid versetzt; der ausfallende Niederschlag wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen erwiesen sich als wasserfrei.

Übersieht man nun das ganze Beobachtungsmateriale, so zeigt sich, dass bezüglich der durch Kalihydrat abgeschiedenen Basen oder vielmehr der aus ihnen wiedergewonnenen Salze, im Vergleiche mit den Additionsproducten, sich gewisse Unterschiede ergeben, welche zur Annahme berechtigen würden, dass bei der in Rede stehenden Reaction eine Umlagerung stattfinde, so dass die direct erhaltenen Additionsproducte als verschieden von den aus den Basen erhaltenen Salzen anzusehen wären. Hierbei reflectire ich nur auf meine eigenen Beobachtungen, da ja Claus und seine Schüler reine Basen und auch reine Salze nicht in Händen hatten. Die von mir constatirten Differenzen sind zunächst der Umstand, dass ich bei den aus der Base erhaltenen Platindoppelsalzen thatsächlich einen Wassergehalt constatiren konnte, der übrigens in den untersuchten Fällen verschieden ist von demjenigen, der in Freiburg gefunden wurde. Auf diesen Umstand allein wäre kein allzu grosses Gewicht zu legen, da es ja eine häufig beobachtete Thatsache ist, dass Salze

[1] Das von Claus und Edinger dargestellte Doppelsalz war nicht krystallinisch, zersetzte sich beim Kochen mit Wasser und enthielt 1·56% Krystallwasser.

je nach Umständen mit oder ohne oder auch mit verschiedener Anzahl Molekülen Wasser krystallisiren. Schwerwiegender scheint mir die Thatsache zu sein, dass Ammoniak die durch Kalilauge erzeugten Basen, wenn auch nur in concentrirten Lösungen, abscheidet, was ich bei den Additionsproducten nie beobachten konnte.

Complicirter gestaltet sich aber die Sache dadurch, dass nach einem anderen Versuch, den ich nun mittheilen will, die beiden Reihen der in Rede stehenden Salze doch als identisch angesehen werden müssen. Ich bin vorläufig nicht in der Lage diesen Widerspruch aufzuklären und beschränke mich daher die Thatsachen, wie sie sich eben der Beobachtung darboten, mitzutheilen.

Ein noch von Stransky stammender Rest schön krystallisirten Äthylpapaveriniumoxydes, welches auch zu dessen Analysen verwendet worden war, wurde in verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgelöst und zur Krystallisation gestellt; die ausgeschiedenen Krystalle hatten den früher am Papaverinäthylbromid von mir beobachteten Schmelzpunkt und mussten schon bei oberflächlicher Betrachtung, dem Habitus nach, mit diesem übereinstimmend angesehen werden. Die Krystalle wurden nochmals aus Wasser umkrystallisirt und der neue Anschuss Herrn Baron v. Foullon mit der Bitte übergeben, denselben mit den früher von ihm untersuchten Krystallen des Papaverinäthylbromids zu vergleichen.

Ich will nicht unterlassen anzuführen, dass auch das so gewonnene Präparat, in wässeriger Lösung mit Ammoniak versetzt, nach längerem Stehen die Base in schönen klaren Krystallen ausschied.

Herr v. Foullon, welchem ich hierfür bestens danke, machte mir nachstehende Mittheilungen:

„Die mir neuerlich übergebenen, als „Papaverinäthylbromid“ bezeichneten Krystalle haben sich als identisch erwiesen mit jenen derselben Substanz, welche ich im Jahre 1885 untersuchte.

Im Jahre 1885 erhielt ich zwei Partien solcher Krystalle, die erste bestand aus zahlreichen kleinen Individuen, die andere aus wenigeren, aber viel grösseren. Während die grossen Krystalle

im gut verschlossenen Präparatenglas bis jetzt ganz unverändert blieben, haben die kleineren etwas gelitten, das heisst durch einen partiellen Wasserverlust den hohen Glanz und einen Theil der Durchsichtigkeit eingebüsst.

In der nun erhaltenen Partie messen die grössten Individuen kaum mehr als 0·5 *mm* nach ihrer grössten Längsentwickelung und nur 0·1—0·2 *mm* in der Dicke. Ihre kleine Masse ist wohl die Ursache, dass die einzelnen Kryställchen verhältnissmässig rasch ihr Wasser abgeben, matt und undurchsichtig werden. Mehr als diese Umstände ist einer eingehenden krystallographischen Untersuchung aber der hinderlich, dass zahlreiche, mehr weniger parallele Sprünge entstehen, nach denen die Krystalle bei der leisesten Berührung zerfallen. Die Trennungsklüfte sind uneben und entsprechen hier wohl ebensowenig einer Spaltbarkeit wie bei gewissen Thonerde-Ammonoxalaten, wo gleiche Erscheinungen auftreten.

Schon in meiner Mittheilung im Jahre 1885 hatte ich bemerkt, dass der Flächenhabitus monoklin sei, während ich aus den vollständigen Messungen an fünf Individuen eine Abweichung im monoklinen Sinne nicht sicherstellen konnte. Obwohl aus den optischen Verhältnissen ziemlich sicher nur monokline Symmetrie abgeleitet werden kann, so nahm ich doch das rhombische System an, weil optische Untersuchungen an gemessenen, also orientirten Krystallen, nicht mehr möglich sind, dieselben sehr rasch die Durchsichtigkeit verlieren, und ich einen Werth darauf legte, gemessene Krystalle intact aufzubewahren.

Bei dem nun neuerlich untersuchten Material konnte ich diese Frage nicht zur Lösung bringen, ich musste froh sein, die wichtigsten Zonen messen zu können, und da nur immer je eine bei einem Individuum.

Schon die vergleichende Besichtigung des neuen und alten Materials lehrt sofort, dass sie identisch sind, und bei beiden Materialien die zwei gleichen Ausbildungen vorherrschen, wie selbe seinerzeit in Fig. 4 und 5 dargestellt wurden.

Es kamen zur Messung die Zonen: 1 m (110) 2 (101) α' $(0\bar{1}1)$ $\underline{2}$ $(10\bar{1})$, 2 b (010) p (111), 3 b (010) f (021). Die letztere Form wurde nur an einem Individuum beobachtet und sind hier nur (021) und die Gegenfläche vorhanden, $(0\bar{2}1)$ und $(02\bar{1})$ fehlten.

Die erhaltenen Werthe weisen hier wohl auf eine monokline Abweichung hin, doch sind die Differenzen der gleich sein sollenden Werthe an den verschiedenen Individuen grösser als die Abweichungen vorn und rückwärts an einem Krystall. Unter solchen Umständen leistete ich auf die Aufstellung neuer Constanten für das monokline System Verzicht und gebe nur die Mittelwerthe, die zur Vergleichung mit entsprechenden der früheren Messung ausreichen.

Flächen	Messung		Rechnung 1885
	1889	1885	
m l (110) (101) . . .	57° —′	56° 41′	56° 38·6′
l d (101) (011) . . .	51° 35′	51° 29′	51° 24·6′
d l (011) 10$\bar{1}$)	128° 12′	128° 12′	128° 35·3′
b p (010) (111)	63° 26′	64° 45′	64° 40·9′
b f (010) (021)	38° 45′	37° 54′	38° 2·2′

Die Grenzwerthe schwanken hier innerhalb weiterer Grenzen als bei dem Material von 1885, so z. B. für *d l* (011) (101) zwischen 51° 16′ — 52° 2′ (letzterer Werth repräsentirt eine ausnahmsweise starke Abweichung, die nächste beträgt 51° 40′), während sie sich hier zwischen 50° —′ und 52° 45′ bewegen.

Nachschrift. Nach der Abfassung obiger Bemerkungen erhielt ich Ernst Huetlin's Inaugural-Dissertation, Beiträge zur Kenntniss des Papaverins, Freiburg 1886. Auf Seite 22—23 sind krystallographische Untersuchungen des Papaverinäthylbromids von Beckenkamp angeführt. Die von dem genannten Herrn untersuchten Krystalle haben einen anderen Habitus und ermöglichte das Vorhandensein der Endfläche *c* (001) die Zutheilung der Krystalle zu dem monoklinen System.

Von den gegebenen Winkelwerthen stimmt der von mir gemessene *b m* (010) (110) = 54° 52′ mit jenem von Beckenkamp gefundenen für *b p* (010) (110) = 54° 39′ gut überein.

Sein *d* (011) entspricht meinem *f* (021), während aber sein Werth für *bd* (010) (011) = 35°36′ ist, ist meiner für *bf* (010) (021) = = 38°2·2′. Der Unterschied ist also sehr bedeutend. Die von mir beobachteten Formen *l* (101), *d* (011), *p* (111) und *q* (121) fehlen den Huetlin'schen Krystallen.

Es lässt sich nun wohl mit Sicherheit annehmen, dass die Substanz monoklin ist, da ich bei meinen Messungen zwischen *b* (010) und *l* (101) keine grösseren Abweichungen von 90° als um 2′ constatiren konnte. Auch erscheint es wahrscheinlich, dass Beckenkamp's Axe *c* zu halbiren ist, da bei mir hiedurch die grössere Anzahl constanter auftretender Formen einfachere Indices erhält.

Eine Umrechnung der von mir ermittelten Winkelwerthe für das monokline System habe ich unterlassen, weil einerseits die grosse Differenz im Werthe für *bf* (010) (021) einer Aufklärung bedarf, ich anderseits aus meinen Messungsresultaten eine willkürliche Auftheilung vornehmen müsste, welche mir werthloser erscheint, als die objective Wiedergabe der ermittelten Durchschnittswerthe."

Stransky theilte die Beobachtung mit, dass beim Kochen der Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins mit Kalilauge eine flüchtige Base entstehe, die sich an ihrem Geruche nach Triäthyl-, beziehungsweise Trimethylamin bemerkbar mache. Claus und dessen Schüler geben hierüber bei der Zersetzung mit Kalihydrat nichts an, wohl ist ihnen aber dieser Geruch, bei der Umsetzung der Additionsproducte mit Silberoxyd aufgefallen.

Ich hielt es für wichtig, die Natur dieser flüchtigen Base zu ermitteln, und verfuhr daher in folgender Weise:

Papaverinäthylbromid wurde, wie früher beschrieben, am aufsteigenden Kühler mit Kalihydrat gekocht und der Kühler mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Peligot'schen Apparat versehen; nach sechsstündigem Kochen wurde der alkalischen Lösung soviel Wasser zugesetzt, dass das ausgeschiedene Öl in Lösung ging, der Kühler umgekehrt und destillirt, so lange noch alkalisch reagirendes Wasser überging, wobei

aber nicht so weit gegangen wurde, dass die Concentration grösser geworden wäre, als sie es ursprünglich gewesen ist.

Das Destillat wurde mit dem Inhalte des Peligot'schen Apparates vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und am Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand, eine nicht unbeträchtliche, weisse, an der Luft leicht zerfliessliche Krystallmasse wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, und lieferte, über Schwefelsäure gestellt, eine schöne orangegelbe Krystallisation von anscheinend rhomboedrischem Habitus, dessen Analyse beweist, dass die flüchtige Base reines Äthylamin war.

I. 0·3270 *g* Substanz gaben 0·1148 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.

II. 0·3050 *g* Substanz gaben bei $t = 21°$ und $B = 744$ *mm*, $V = 15·5$ Ct^3 Stickstoff.

III. 0·3508 *g* Substanz gaben 0·1362 *g* Platin.

In 100 Theilen.

	Gefunden			Berechnet für $(C_2H_5NH_2HCl)_2\,PtCl_4$
	I	II	III	
C	9·57	—	—	9·60
H	3·32	—	—	3·21
N	—	5·66	—	5·61
Pt	—	—	38·83	38·93

Um dem Einwurfe zu begegnen, es könnte die Base Dimethylamin gewesen sein, übergab ich Herrn Prof. V. v. Lang Krystalle des Chloroplatinates, mit der Bitte, dessen Formen mit den Messungen der Platindoppelsalze der beiden isomeren Basen, Äthyl- und Dimethylamin, zu vergleichen. Herr Prof. v. Lang, dem ich für seine Bemühung zu grossem Danke verpflichtet bin, theilte mir mit, dass die Winkel der von ihm untersuchten Krystalle in vollkommenster Übereinstimmung sind mit denjenigen des Äthylaminchloroplatinates.

Claus und Huetlin nehmen an, es fände bei der Einwirkung von Kalilauge auf die Halogenalkyladditionsproducte eine Wanderung des Alkyls vom Stickstoff zu Kohlenstoff statt; es scheint mir nun der Nachweis, dass bei dieser Reaction Äthylamin abgespalten wird, ein sehr gewichtiges Argument

gegen diese Auffassung zu sein, da man doch annehmen muss, dass bei derselben primär die Base entsteht, welche erst bei weiterem Einwirken des Alkalis, unter Abspaltung von Äthylamin, zersetzt wird. Hätte nun in der ersten Phase der Reaction wirklich eine Wanderung des Äthyls stattgefunden, so könnte in der zweiten wohl nicht Äthylamin entstehen, man müsste denn zur sehr gewagten Supposition greifen, das Äthyl wandere wieder zum Stickstoff zurück.

Es lag nun nahe, das andere Spaltungsproduct des Äthylpapaveriniumoxydes, welches offenbar ein stickstofffreier Körper sein musste, in der alkalischen Lösung, von welcher das Äthylamin abdestillirt worden war, aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde diese Lösung nach dem Verdünnen mit so viel Wasser als nöthig war, um das ausgeschiedene Öl aufzulösen, mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt; noch bevor dies erreicht war, begann die Abscheidung eines flockigen, hell-fleischfarbigen Niederschlages, der filtrirt und mit Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Der in absolutem Alkohol ziemlich schwer lösliche Niederschlag wurde mehrmals aus diesem Lösungsmittel bei Siedehitze umkrystallisirt und so schliesslich eine in kleinen, nahezu weissen Nädelchen krystallisirende Substanz isolirt, die bei 180—181° schmilzt; durch weiteres Umkrystallisiren verändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Aus den Mutterlaugen wird eine zweite, ebenfalls krystallinische Substanz erhalten, die um circa 240° schmilzt und in ihrem Verhalten mit dem schwerer löslichen Körper eine grosse Ähnlichkeit besitzt.

Ich habe zunächst die Untersuchung des bei 180° schmelzenden Körpers in Angriff genommen. Durch eine Dumas'sche Stickstoffbestimmung, die keinen Stickstoff ergab, wurde sichergestellt, dass die Substanz stickstofffrei ist.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz wurden mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt und ergaben nachstehendes Resultat:

I. 0·2324 *g* Substanz gaben 0·5965 *g* Kohlensäure und 0·1221 *g* Wasser.

II. 0·1959 *g* Substanz gaben 0·4994 *g* Kohlensäure und 0·1046 *g* Wasser.

III.[1] 0·1918 *g* Substanz gaben 0·4894 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1490 *g* Substanz gaben 0·3790 *g* Kohlensäure und 0·0790 *g* Wasser.

V. 0·1676 *g* Substanz gaben 0·4304 *g* Kohlensäure und 0·0942 *g* Wasser.

VI. 0·1707 *g* Substanz gaben 0·4355 *g* Kohlensäure und 0·0906 *g* Wasser.

VII. 0·1688 *g* Substanz gaben 0·4324 *g* Kohlensäure und 0·0898 *g* Wasser.

In 100 Theilen.

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C...	70·00	69·52	69·59	69·37	70·04	69·56	69·86
H...	5·84	5·92	—	5·89	6·24	5·89	5·91.

Im Mittel wurde daher gefunden in 100 Theilen:

C .... 69·71
H .... 5·91.

Die am besten aus diesen Zahlen sich ableitenden Formeln $C_{19}H_{20}O_5$ und $C_{19}H_{18}O_5$ verlangen nachstehende Zahlen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{19}H_{20}O_5$	$C_{19}H_{18}O_5$
C...	69·57	69·94
H...	6·09	5·52

von welchen die wasserstoffreichere mir wahrscheinlicher zu sein scheint.

Es ist demnach bei dieser Reaction der Stickstoff des Papaverinäthylbromids als Äthylamin abgespalten worden; es ist aber auch Ein Atom Kohlenstoff aus dem Moleküle des Papaverins in bisher noch nicht ermittelter Weise abgespalten worden, während Ein Atom Sauerstoff in dasselbe eingeführt worden ist.

Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass das eine dem Papaverinmoleküle entzogene Kohlenstoffatom als Methylalkohol, von einem der vier Methoxyle stammend, in Folge der lange

[1] Die Wasserbestimmung verunglückte.

andauernden Einwirkung des Kalihydrates abgespalten worden sei; dies ist aber nicht der Fall, denn eine Methoxylbestimmung, nach dem von Benedict[1] verbesserten Zeisel'schen Verfahren ausgeführt, ergab das Resultat, dass in dem neuen stickstofffreien Körper noch alle vier Methoxyle vorhanden sind. 0·2281 *g* Substanz lieferten 0·6668 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4\,OCH_3$ in $C_{19}H_{20}O_5$
OCH_3....	38·17	38·15

Es bleibt also weiteren Untersuchungen vorbehalten, zu ermitteln, welches Kohlenstoffatom dem Papaverin entzogen worden ist.

Ebenso ist bisher nichts Bestimmtes über die Rolle des neueintretenden Sauerstoffatomes zu sagen. Er gehört wohl keinem Hydroxyle an, denn die Substanz ist, obwohl aus alkalischer Lösung, durch Salzsäure ausgefällt, doch in reinem Zustande in wässeriger Kalilauge in der Kälte nicht löslich, beim Erwärmen damit schmilzt sie und löst sich in genügender Menge verdünnter Lauge auch auf; beim Erkalten fällt sie aber wieder aus. Sie verhält sich in dieser Beziehung gegen verdünnte Lauge ähnlich wie gegen Wasser, welches auch, kochend, ein wenig der Substanz aufnimmt.

Der neue Körper ist ausserordentlich leicht oxydirbar, alkoholische Lösungen desselben färben sich an der Luft rasch dunkelblau.

Setzt man Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung, so erhält man bei Zusatz von geringen Mengen des Reagens eine violblaue Färbung, die bei Zusatz grösserer Mengen indigoblau wird und eine ausserordentliche Intensität erreicht. Giesst man diese Lösungen in Wasser, so scheiden sich blaue Flocken ab, die sich in Alkohol wieder mit derselben blauen Farbe lösen.

Eine alkalische Lösung rothen Blutlaugensalzes bringt dieselbe Reaction hervor.

---

[1] Chemiker-Zeitung 13. Nr. 53.

Auch Fehling'sche Lösung erzeugt, in gewissem Verhältnisse zugesetzt, dieselbe prachtvolle Färbung unter Ausscheidung blauer Flocken, während unter Umständen auch gelbes Kupferoxydul gebildet wird, ohne dass eine Farbenreaction sichtbar wird.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt.

Ich bin im Begriffe diese interessante Verbindung eingehender zu studiren und auch den zweiten, gleichzeitig gebildeten Körper, der ähnliche Farbenreactionen zeigt, zu untersuchen. Auch sollen andere Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins auf die analoge Bildung stickstofffreier Verbindungen geprüft werden.

Inzwischen enthalte ich mich aller naheliegenden Speculation über die Structur dieser Körper.

Die in dieser Arbeit mitgetheilten Elementaranalysen sind nach der Modification von Blau ausgeführt worden.

Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure

von

Dr. G. Goldschmiedt und Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Die von dem Einen von uns bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung erhaltene zweibasische Papaverinsäure $C_{16}H_{13}NO_7$ ist von demselben schon ziemlich eingehend untersucht worden und ist deren Constitutionsformel endgiltig festgestellt. Weniger ausführlich konnte bisher über die aus derselben unter Kohlensäureabgabe beim Schmelzen entstehende Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5$ berichtet werden.

Die nachstehend mitzutheilenden Beobachtungen sollen zur Ergänzung der Kenntniss der beiden genannten Säuren dienen.

Papaverinsäure.

Gelegentlich der Darstellung dieser Säure nach der von Goldschmiedt gegebenen Vorschrift, beobachtete Herr stud. chem. Fr. Fuchs, dass dieselbe aus Wasser umkrystallisirt, mit einem Molekül Krystallwasser anschiesse, welches aber, schon bei längerem Liegen an der Luft, schnell bei 100°, abgegeben wird.

0·7725*g* Substanz verloren bei 100° 0·0407*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7 + H_2O$
H_2O	5·25	5·12

Der Trockenrückstand lieferte bei der Analyse die Procentzahlen der Papaverinsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C	58·23	58·00
H	4·00	3·92

Ketoxim der Papaverinsäure. Schon vor längerer Zeit wurde gezeigt, dass Papaverinsäure sich unter Austritt von Wasser mit Phenylhydrazin verbinde; wie zu erwarten war, bildet sie bei Einwirkung von Hydroxylamin auch ein Ketoxim.

2*g* Papaverinsäure wurden mit $3^1/_2$*g* salzsaurem Hydroxylamin und 12*g* Kalihydrat in wässriger Lösung 6—7 Stunden am Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit, die hiebei eine rothe Färbung angenommen hatte, dann noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert und am Wasserbade schwach erwärmt. Es scheiden sich sternförmig gruppirte, nahezu weisse Nädelchen aus, die an der Saugpumpe filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es scheiden sich bald blendend weisse Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 154—157° liegt.

Beim Stehen an der Luft färbt sich die Substanz, wohl unter dem Einflusse des Lichtes, oberflächlich gelb, während die unteren Partien vollkommen weiss bleiben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte leicht mit tief dunkelrother Farbe auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rothgelb. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

In Salzsäure löst sich die Ketoxim-Papaverinsäure mit dunkelgelber Farbe; aus der Lösung scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten gelbe Nadeln der Salzsäureverbindung aus.

Die Analyse führte zu Procentzahlen, welche von der Ketoximpapaverinsäure verlangt werden.

I. 0·1952*g* Substanz gaben 0·3960*g* Kohlensäure und 0·0700*g* Wasser.

II. 0·2803*g* Substanz gaben bei $t = 26°$ und $B = 752$ *mm*, $V = 19·5\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_7$
C	55·33	—	55·49
H	3·98	—	4·05
N	—	7·62	8·09

Die Substanz scheint die Isonitrosogruppe sehr leicht abzugeben; bei einer Darstellung des Ketoxims, welche sich nur in Einem Punkte von dem beschriebenen Verfahren unterschied, nämlich dadurch, dass die alkalische Lösung nicht in der Kälte mit verdünnter, sondern warm mit concentrirter Salzsäure angesäuert wurde, schied sich ein bei 230° schmelzender Körper aus, den wir sofort für Papaverinsäure hielten; da aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sich ein hochschmelzendes Isomeres des Ketoxim gebildet habe, wurde die Substanz analysirt und unsere Vermuthung hierdurch bestätigt.

0·1956*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4120*g* Kohlensäure und 0·0696*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	e rechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C	57·45	58·00
H	3·95	3·93

Pyropapaverinsäure.

Die Darstellung der Säure geschah nach dem bereits beschriebenen Verfahren, und zwar durch Erhitzen der Papaverinsäure bis zum Schmelzen. Die Reinigung der rohen Säure, welche früher durch Umkrystallisiren, unter Anwendung von Thierkohle bewerkstelligt wurde, kann auch mit Vortheil auf folgende Weise durchgeführt werden. Die nahezu schwarze Schmelze wird in, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst, die ungelösten Schmieren filtrirt. Es scheiden sich beim Erkalten roth gefärbte Nadeln aus, die eventuell nochmals aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Die so erhaltene Salzsäure-Verbindung der Pyropapaverinsäure wird mit wenig Wasser oder Alkohol über-

gossen, namentlich bei schwachem Erwärmen leicht zersetzt und so die freie Säure sofort rein erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit derselben Farbe auf, wie die Papaverinsäure.

Eine Lösung der Säure in Wasser gibt, mit salpetersaurem Silber versetzt, einen gelben gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen sich in einen schweren, krystallinischen, weissen verwandelt. Bleiacetat erzeugt in derselben Lösung selbst beim Kochen keine Fällung. Auf Zusatz von Kupferacetat färbt sich die Lösung smaragdgrün, bleibt aber klar, nach dem Kochen entsteht eine schwache Trübung. Eisenchlorid gibt eine gelbliche Trübung.

Zur Feststellung des Verhaltens löslicher Salze der Pyropapaverinsäure gegen Metallsalzlösungen wurde das Ammoniumsalz verwendet. Versucht man dieses in der Weise darzustellen, dass eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak zur Trockene verdampft wird, so zeigt sich, dass hierbei das Salz grösstentheils zersetzt wird und der Rückstand vorwiegend aus freier Säure besteht; es wurde daher ein sehr verdünntes Ammoniak mit fester Säure neutralisirt.

Die Lösung, welche zu nachstehenden Reactionen verwendet wurde, enthielt in $50 cm^3$ ungefähr $0 \cdot 2 g$ Säure.

Chlorcalcium: Keine Fällung, nach einiger Zeit Krystallisation, die sich beim Erwärmen löst, nach dem Erkalten wieder ausscheidet.

Chlorbarium: Weisse Fällung, beim Kochen in mehr Wasser löslich, beim Erkalten wieder ausfallend.

Eisensulfat: Nahezu weisser, flockiger Niederschlag, beim Stehen gelblich werdend.

Eisenchlorid: Fleischfarbiger, flockiger Niederschlag.

Cobaltsulfat: Gelbliche Trübung, nach längerem Stehen rosa gefärbte, krystallinische Ausscheidung.

Nickelsulfat: Keine Fällung.

Chromsulfat: Blaugrüner Niederschlag, beim Kochen mit grüner Farbe löslich; scheidet sich nach dem Erkalten wieder ab.

Kupfersulfat: Zeisiggrüner, gelatinöser Niederschlag, wird beim Kochen hellblau und setzt sich rasch zu Boden.

Kupferacetat: Wie bei Kupfersulfat; der durch Kochen veränderte Niederschlag ist jedoch grün gefärbt.

Bleiacetat fällt einen gelben gelatinösen Niederschlag. der sich beim Kochen harzig zusammenballt. Ein Überschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag auf; nach längerem Stehen scheiden sich aus dieser Lösung an den Wänden des Gefässes haftende Kryställchen aus.

Silbernitrat gibt einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen in weisse krystallinische, rasch sich zu Boden setzende Krystalle verwandelt.

Quecksilberchlorid erzeugt einen hellgelben, beim Kochen löslichen Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat gibt einen eigelben, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag.

Salze der Pyropapaverinsäure.

Bisher konnte aus Mangel an verfügbarem Materiale nur das Silbersalz beschrieben werden; wir fügen nun noch die Beobachtungen über das Calcium- und Bariumsalz bei.

Calciumsalz: Zu einer concentrirten Lösung von pyropapaverinsaurem Ammonium wurde Chlorcalciumlösung hinzugefügt; es entsteht bald eine krystallinische Ausscheidung, die durch Kochen wieder in Lösung gebracht, beim Erkalten in Gestalt haarfeiner, zu Büscheln vereinigter, gekrümmter langer Nädelchen auskrystallisirt.

Auf dem Filter legen sich die Kryställchen zu silberglänzenden Häuten zusammen.

Bei der Analyse gaben 0·1066 bei 145° getrockneter Substanz 0·0260*g* schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ca$
Ca	7·17	6·54

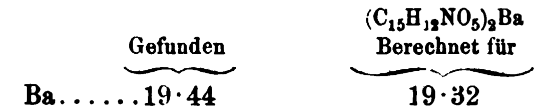
0·1203*g* Substanz verloren bei 145° 0·0137*g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)Ca_2+4H_2O$
H_2O	11·39	10·53

Bariumsalz: Dasselbe wurde in gleicher Weise dargestellt, wie das Calciumsalz. Es stellt unter dem Mikroskop quadratische rissige Tafeln dar. Am Filter legen sich die Krystalle zu silberglänzenden Häuten zusammen. 0·1477*g* bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·0413*g* kohlensaures Barium.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba$
Ba......	19·44	19·32

0·1627*g* Substanz verloren bei 115° 0·0150*g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba+4H_2O$
H_2O......	9·22	9·22

Salzsäureverbindung. Wenn man Pyropapaverinsäure in concentrirter heisser Salzsäure auflöst, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb und es scheiden sich nach dem Erkalten orangerothe Nadeln der Salzsäureverbindung aus. Auch in mässig verdünnter Säure entsteht noch die Verbindung. Wird aber die Verdünnung über eine gewisse Grenze hinaus fortgesetzt, so kommt nach dem Erkalten wieder Pyropapaverinsäure zur Ausscheidung. Auch die trockene Substanz wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Sie ist aber doch beständiger als die Salzsäureverbindung der Papaverinsäure, welche schon beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator sich zum grossen Theile zersetzt. Die Verbindung enthält Krystallwasser; wird sie längere Zeit auf 130° erhitzt, so entweicht dasselbe und auch die gesammte Salzsäure.

I. 0·3647*g* Substanz, welche im Exsiccator keinen Gewichtsverlust erlitten, verloren bei 130° 0·0578*g* an Gewicht.

II. 0·5614*g* Substanz gaben 0·2363*g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_5HCl+H_2O$
$HCl+H_2O$.	15·84	—	15·95
HCl......	—	10·69	10·68

Wie die Papaverinsäure, so musste auch die Pyropapaverinsäure als Ketonsäure eine Phenylhydrazinverbindung und ein Ketoxim liefern.

Phenylhydrazinverbindung. $2g$ Pyropapaverinsäure wurden in verdünntem Alkohol gelöst, $2g$ salzsaures Phenylhydrazin und $3g$ geschmolzenes essigsaures Natrium, ebenfalls in verdünntem Alkohol gelöst, zugesetzt, die Mischung hierauf 10—12 Stunden am Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei rothgelb; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich ein citronengelber Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt in Gestalt schöner kleiner gelber Prismen erhalten wird, welche die Zusammensetzung des Phenylhydrazinderivates der Pyropapaverinsäure haben.

$0 \cdot 2438g$ bei 120° getrockneter Substanz gaben bei $t = 27°$ und $B = 749mm$, $V = 26cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_6N_2$
N	11·55	11·11

Die neue Verbindung fängt im Haarröhrchen bei circa 210° an zu erweichen und sich roth zu färben; bei 223° ist sie ganz flüssig und zersetzt sich unter Aufschäumen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgrüner, einer concentrirten Chromoxydlösung ähnlichen Farbe; giesst man diese Lösung in Wasser, so wird die Farbe der Flüssigkeit in dunkelrothgelb verändert; mit eben derselben Farbe löst sich die Substanz auch directe in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte sowohl, wie verdünnte Salzsäure, ebenso alkoholische, färben die Phenylhydrazinverbindung beim Übergiessen dunkelrothgelb, beim Kochen löst sich die Substanz dann mit derselben Farbe auf und beim Erkalten scheiden sich dunkelrothgelbe, namentlich bei Anwendung von Alkohol schön ausgebildete Prismen aus.

Salzsaure Phenylhydrazinpyropapaverinsäure. Die gelbe Hydrazinverbindung wurde in absolutem Alkohol kochend gelöst, etwas Salzsäure zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth; sie wurde ins Vacuum über Schwefelsäure zur

Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich prachtvoll zinnoberroth gefärbte kleine Prismen aus, die abfiltrirt wurden. Lufttrocken stellt das Präparat ein sehr schönes glitzerndes Krystallpulver von zinnoberrother Farbe dar. Bei der Analyse gaben 0·3853 *g* lufttrockener Substanz 0·1278 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_6N_2, HCl$
HCl	8·42	8·80

Bei längerem Stehen unter Wasser zerfällt die Substanz in ihre Bestandtheile, schneller beim Kochen. Aus Alkohol lässt sie sich, wie es scheint, unverändert umkrystallisiren. Trocken ist sie auch an der Luft beständig.

Ketoxim der Papaverinsäure. Diese Verbindung wurde ganz in derselben Weise dargestellt, wie es bei der Papaverinsäure beschrieben worden ist; auch hier konnte Rothfärbung der alkalischen Lösung beobachtet werden. Als diese mit ganz verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, fiel sofort ein citronengelber, schwerer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Hierauf wurde aus absolutem kochenden Alkohol umkrystallisirt, aus welchem beim Erkalten farblose Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt. Die Analyse führte zu den Zahlen, welche das Ketoxim der Pyropapaverinsäure fordert.

I. 0·1979 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0·4290 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

II. 0·2945 *g* Substanz gaben bei $t = 28°$ und $B = 752·1$ $V = 25·3\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5$
C	59·12	—	59·60
H	4·73	—	4·63
N	—	9.32	9·27

Die durch Salzsäure ausgefällte gelbe Substanz erwies sich als salzsäurehältig, es wurde daher versucht, diese Salzsäureverbindung, die sich auffallend beständig zeigte, direct darzustellen.

Salzsäureverbindung des Ketoxims der Pyropapaverinsäure. Das Ketoxim wurde in verdünnter Salzsäure kochend aufgelöst, beim Erkalten scheiden sich citronengelbe, kleine Nadeln ab, die nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden können, aber schon in äusserst verdünnter Salzsäure beständig sind. Bei 105° verliert die Substanz soviel an Gewicht als einem Molekül Salzsäure + einem Molekül Wasser entspricht.

I. 0·2033 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 105° 0·0313 *g* an Gewicht.

II. 0·1254 *g* luftrockener Substanz gaben 0·0535 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5, HCl + H_2O$
$HCl + H_2O$..	15·39	15·26
HCl	10·83	10·21

Der Trockenrückstand von vorstehenden Bestimmungen zeigte die Zusammensetzung des Ketoxims.

0·1713 *g* Substanz gaben 0·3704 *g* Kohlensäure und 0·0720 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5$
C	58·97	59·60
H	4·67	4·63

Schliesslich wollen wir mittheilen, dass die in dieser Arbeit aufgeführten Elementaranalysen, nach der kürzlich von Blau in diesen Monatsheften beschriebenen, sehr empfehlenswerthen Modification ausgeführt worden sind.

Seite

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden **können:**

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. BAND. VIII. bis X. HEFT.

Jahrgang 1889. — October bis December.

(Mit 2 Textfiguren.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

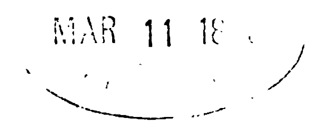
IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1889 des XCVIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. = 2 RMk.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1889.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Sr. Excellenz Dr. Johann Jakob Tschudi, welches am 8. d. M. in Edlitz (Jakobshof) in Niederösterreich erfolgte.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 39. Jahrgang des Almanach der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1888; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1889, Abtheilung I.: Heft I—III (Jänner—März); Abtheilung II. a. Heft II—III (Februar—März) und IV—V (April—Mai); Abtheilung II. b.: Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung III: Heft I—IV (Jänner—April) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VII (Juli) und Nr. VIII (August) 1889.

Se. kaiserl. und königl. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Ludwig Salvator und Se. Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein danken für die Wahl zu Ehrenmitgliedern der kaiserl. Akademie.

Für die Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus die Herren Professor Stanislao Cannizzaro in Rom und Vice-Director Dr. Moriz Loewy in Paris.

Ferner bringt der Secretär Dankschreiben zur Kenntniss von der königl. italien. Botschaft in Wien, sowie von dem Municipium und der Communal-Bibliothek in Verona für die Betheilung dieser Bibliothek mit akademischen Publicationen, dann von der Direction der k. k. Universitätsbibliothek in Wien für die der letzteren im abgelaufenen Jahre zugekommenen Büchergeschenke.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein von der k. und k. Botschaft in Madrid eingesendetes Programm eines aus Anlass der im Jahre 1892 stattfindenden Feier der vor 400 Jahren erfolgten Entdeckung Amerika's ausgeschriebenen internationalen literarischen Concurses.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Schallgeschwindigkeit beim scharfen Schuss nach von dem Krupp'schen Etablissement angestellten Versuchen“.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet eine Abhandlung: „Die fossile Flora von Schönegg bei Wies in Steiermark“, I. Theil.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Das Kirschgummi und die krystallinischen Micelle“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. Leon Nencki aus Warschau, betitelt: „Das Methylmercaptan als Bestandtheil der menschlichen Darmgase“.

Herr Dr. Paul Oppenheim in Berlin übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Land- und Süsswasserschnecken der Vicentiner Eocänbildungen, eine paläontologisch-zoogeographische Studie“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt“, von Prof. Dr. A. Grünwald an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Theorie über Störungen auf Weltkörpern bei Verlegung ihres Schwerpunktes“, von Herrn J. Gerstberger in Krakau.
3. „Über das Wesen der toxaemischen Eclampsie und des toxaemischen Coma und die Begründung der Symptome“, von Dr. Heinrich Leiblinger in Brody.

Der Secretär legt ferner einen vorläufigen Reisebericht des k. k. Hauptmann-Auditors Dr. Hugo Zapałowicz, ddo. Valparaiso, 19. Juni 1889, vor.

Herr Prof. Dr. J. Puluj aus Prag demonstrirt ein von ihm construirtes Telethermometer und überreicht eine darauf bezügliche Abhandlung.

Herr Dr. Victor Uhlig in Wien bespricht die Ergebnisse einer geologischen Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz in der Moldau und in die angrenzenden Theile von Siebenbürgen und der Bukowina, welche er in diesem Sommer auf Veranlassung der kaiserl. Akademie und mit den Mitteln der Boué-Stiftung unternommen hat.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über Oxychinolinsulfonsäuren.“

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bericht über den Allgemeinen Bergmannstag zu Wien, 3. bis 7. September 1888. Redigirt und herausgegeben von dem Comité des Bergmannstages. (Mit 12 Tafeln.) Wien, 1889; 8°.

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. II. By Adolphus W. Greely. Washington, 1888; 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the scientific results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. Zoology-Vol. XXIX. Text I and II. London, 1888.—Vol. XXX. I. Text; II. Plates. —Vol. XXXI. I. Text; II. Plates, London, 1889.

Zur Kenntniss einiger Derivate des *o*-Oxychinolins

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

Das Amidooxychinolin wurde von O. Fischer und E. Renouf vor einiger Zeit dargestellt,[1] indem diese Forscher zunächst eine alkalische Lösung des Phenols mit einer salzsauren, der Sulfanilsäure versetzten und hierauf 1 Molecül Natriumnitrit hinzufügten. Der hier gebildete Azofarbstoff wurde mit Zinnchlorür zu Amidooxychinolin reducirt. Diese umständliche Methode wird durch nachfolgende Darstellung und Hydrirung der Nitrosoverbindung vereinfacht. Selbstverständlich war die Stellung der Amidogruppe zur Hydroxylgruppe massgebend für die des Nitrosorestes zur letzteren.

Nitrosoverbindung. Das Chlorhydrat desselben wird durch Eintragen von 25 *g* salpetrigsaurem Natrium in eine gut gekühlte wässerige Lösung von 50 *g* Oxychinolin in 100 *g* Salzsäure erhalten, und stellt eine orange gefärbte Krystallmasse vor, dieselbe ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure hältigem, doch tritt in beiden Fällen beim Kochen leicht Zersetzung ein und kann der Körper nur durch vorsichtiges Umkrystallisiren in schwach gelb bis braun gefärbten Blättchen oder Nadeln erhalten werden.

Die wässerige Lösung gibt mit kohlensaurem oder essigsaurem Natron versetzt einen gelatinösen Niederschlag, der nach

[1] Ber. 17, S. 1642.

kurzer Zeit krystallinisch wird. Zur Darstellung der freien Base ist es nicht nöthig, das salzsaure Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen und im Wasser zu lösen; man rührt am vortheilhaftesten das noch feuchte Salz mit Wasser an und fügt in der Kälte solange Soda hinzu bis letztere vorwaltet. Der Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, gibt aus Weingeist umkrystallisirt, schwach gelb bis grün gefärbte Nadeln, die in Benzol, Äther und Chloroform äusserst schwer löslich sind, vom Wasser gar nicht aufgenommen werden und sich bei 230° zersetzen.

0·1533 *g* gaben 0·3492 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5(NO)NHO$
C	62·12	62·06
H	3·66	3·14.

Chloroplatinat. Wird die Nitrosoverbindung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, so erhält man braune, glänzende Blättchen, die sich beim Kochen mit H_2O zersetzen.

0·3586 *g* wasserfreie Verbindung hinterliessen beim Glühen 0·0915 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_5NONOHHCl)_2+PtCl_4$
Pt	25·64	25·66.

Um die Stellung der Nitrosogruppe zum Hydroxylrest zu bestimmen, versuchten wir durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi dieselbe in die Amidogruppe überzuführen und nach Vorgang von Nietzki, Liebermann und Jacobson[1] durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Reduction mittelst schwefeliger Säure ein Chinon, respective Hydrochinon darzustellen.

Trägt man in die Lösung der Nitrosoverbindung in HCl langsam Zinn ein, so erfolgt unter Erwärmen eine heftige Reaction. Wenn die von der Theorie erforderliche Zinnmenge eingetragen ist, so erstarrt der Kolbeninhalt unter Ausscheidung des in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Zinndoppelsalzes.

[1] Liebig's Ann. 211.

Dieses wurde über Glaswolle filtrirt, abgesaugt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat eingeengt. Fällt man nun mit Natriumacetat, so erfolgt die Ausscheidung einer weissen, krystallinischen Verbindung, die, wie nachfolgendes Verhalten und Analysen zeigen, aus zweifach gechlortem Amidooxychinolin besteht. In der Mutterlauge befindet sich Amidooxychinolin.

Dichloramidooxychinolin. Feine, weiche, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 160° C. zersetzen, in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Das Hydrochlorat bildet gelbe, in salzsäurehältigem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Wasser leicht zersezt werden. Mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, erfolgt bald Ausscheidung von Chlorsilber.

I. 0·2409 *g* gaben mit Kalk geglüht, angesäuert, etc., mit Silbersalpeter gefällt, 0·2528 *g* Chlorsilber.

II. 0·1586 *g* Substanz lieferten, ebenso behandelt, 0·1955 *g* ClAg.

III. 0·153 *g* gaben 0·2626 *g* CO_2 und 0·0325 *g* Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_3Cl_2NH_2NHO$
	I.	II.	III.	
Cl...	30.52	30·49	—	30·73
C ...	—	—	46·80	46·75
H ...	—	—	2·36	2·59

Was nun die Bildung dieses Dichloramidooxychinolins betrifft, so erfolgt dieselbe wahrscheinlich unter Einfluss der Salzsäure, analog der von Jäger[1] beschriebenen Bildung von Dichloramidophenol aus Nitrosophenol

$$C_9H_5(NO)OHN + 2HCl = H_2O + C_9H_3Cl_2NH_2OHN.$$

Man kann die Bildung dieser gechlorten Amidoverbindung vermeiden, wenn man anstatt mit Zinn mit Zinnchlorür hydrirt. Während die Reduction mit Zinn und HCl einige Zeit in Anspruch nimmt, erfolgt letztere sofort in der Kälte, so dass die Salzsäure nicht längere Zeit mit der Nitrosoverbindung auf dem Wasserbade in Berührung bleibt.

Amidooxychinolin. Diese Verbindung wird am besten durch langsames Eintragen der berechneten Zinnchlorürmenge in

[1] Ber. 8, 895.

das in Salzsäure suspendirte Chlorhydrat der Nitrosoverbindung erhalten. Das zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird isolirt abgesaugt, mit H_2S entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat concentrirt. Das in concentrirter Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz wird in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln leicht erhalten. Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz verliert beim Trocknen an der Luft leicht Salzsäure.

0·252 *g* bei 100° C. getrocknet, lieferten mit Silbernitrat versetzt, 0·3082 *g* Chlorsilber.



	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NH_2HON+2HCl$
Cl	30·25	30·47

Das Amidooxychinolin selbst kann aus dem Chlorhydrat mittelst Soda und Extraction mit Äther gewonnen werden und stellt eine krystallinische Masse, die sich sehr bald an der Luft bräunt, vor. Zur Identificirung dieser Verbindung mit der von O. Fischer und Renouf dargestellten wurde dieselbe in das entsprechende Diooxychinolin nach folgender Methode überführt: 14 *g* Amidooxychinolin wurden in wenig H_2O gelöst und allmälig eine wässerige Lösung von 15 *g* Kaliumbichromat zugesetzt. Hierauf reducirt man das gebildete Chinon mit schwefliger Säure, bis diese vorwaltet. Nach einiger Zeit scheidet sich das sehr schwer lösliche, in orangerothen Nadeln krystallisirende Dioxychinolinsulfat aus, welches sich bei 220° C. zersetzt.

0·3274 *g* Sulfat gaben in H_2O gelöst, mit Chlorbaryum gefällt 0·1787 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_5(HO)_2N+H_2SO_4$
SO_4	22·47	22·85

Da in dem Chinon die beiden O-Atome in der Parastellung stehen, sowie bei diesem Dioxychinolin die beiden Hydroxylgruppen, so ist nicht zu zweifeln, dass die Nitrosogruppe die Parastellung zum Hydroxylreste in der Nitrosoverbindung einnimmt.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April—Juni 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von A. Krug, betitelt: „Theorie der Derivationen".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Vorläufiger Bericht über eine geologische Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz (nordöstliche Karpathen)", von Dr. Victor Uhlig, Privatdocenten an der k. k. Universität in Wien.
2. „Mittheilung betreffend die Aufstellung des Flugprincipes (zur Theorie der Luftschifffahrt)", von Herrn August Platte in Wien.
3. „Theorie der Kometen", von Herrn Johann Gerstberger in Krotendorf (k. k. Schlesien).

Ferner legt der Secretär ein von Frau Therese Hammerschmied in Wien eingesendetes Manuscript aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des k. k. Regierungsrathes Dr. Johann Hammerschmied, vor, welches über Erdbeben handelt.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth übersendet folgende Mittheilung von C. Etti als Nachtrag und Berichtigung zu dessen in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit: „Zur Chemie der Gerbsäuren". [Sitzungsber. Bd. 98. Abth. II. b. (Juli-Heft 1889.)]

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Uber eine analytische Darstellung des Jacobi'schen Symbols und deren Anwendung."

Herr Ludw. G. Dyes aus Bremen, im Auftrage der *International Graphophone Company* in New-York, demonstrirt einen von Prof. Ch. S. Tainter, U. S. A. 1886, erfundenen phonographischen Apparat, welchen er Graphophon nennt.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Adamkiewicz, A., *Pachymeningitis hypertrophica* und der chronische Infarct des Rückenmarkes. Anatomisch und klinisch bearbeitet. (Mit 1 Tafel in Farbendruck.) Wien, 1890; 8°.

Christomanos, A. K., Handbuch der Chemie. II. Bd., III. Theil. Organische Chemie. (In neugriechischer Sprache.) Athen, 1889; 8°,

Publicationen für die internationale Erdmessung; Astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter der Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. I. Bd. Längenbestimmungen. Wien, 1889; 4°.

Über Oxychinolinsulfonsäuren

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

Nachdem die Darstellung dieser Sulfonsäuren nur durch Verschmelzen von α- und β-chinolindisulfonsaurem Kalium mit Alkalien erreicht worden war, [1] erschien es wahrscheinlich, dass durch directe Behandlung des *o*-Oxychinolins mit Schwefelsäure isomere Sulfonsäuren entstünden, was durch nachfolgende Mittheilung bestätigt wird. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen Alkalien und Oxydationsmittel soll Gegenstand einer später mitzutheilenden Untersuchung bilden.

o-Oxychinolinmonosulfonsäure. Dieselbe entsteht in ansehnlicher Menge beim längeren Erhitzen des Phenols mit englischer Schwefelsäure. In vortheilhafter Weise wurde, wie folgt, operirt:

1 Theil *o*-Oxychinolin wird mit 3 Theilen Vitriolöl circa drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° C. erhitzt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine klare, schwach braun gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vor, die beim Öffnen der Röhren nur wenig SO_2 verliert. Die mit Wasser verdünnte klare Lösung scheidet, an einen kühlen Ort gestellt, nach einiger Zeit den grössten Theil der gebildeten Sulfonsäure krystallinisch aus. Bei gut geleiteter Operation darf die Mutterlauge mit Ammon nur einen geringfügigen Niederschlag geben. Die so erhaltene Sulfonsäure ist noch schwach braun gefärbt, wird durch Umkrystallisiren aus HCl-hältigem Wasser, Kochen mit wenig Zinnchlorür Entzinnen

[1] La Coste, Valeur Ber. 10 und 20.

mittelst Schwefelwasserstoff entfärbt und vollkommen rein in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die bei langsamem Ausfällen beträchtliche Grösse erreichen können. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heisser, wie in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Die Vermuthung, dass hier ein Chlorhydrat vorliege, hat sich nicht bestätigt. Alkohol löst nur wenig Säure, Äther nichts. Die wässerige Lösung der Säure reagirt stark sauer, gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine grüne Färbung, mit essigsaurem Blei eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Fällung, während Silber wie Quecksilbersalz in Wasser löslich erscheinen. Im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt diese Säure unter Zersetzung bei 275° C. zu einer dicken, gelb gefärbten Flüssigkeit. Die Sulfonsäure enthält stets $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser, wovon 1 Molekül bei 110° C. unter Verwitterung entweicht, während die Verflüchtigung des noch restirenden $^1/_2$ Moleküls erst bei 130° C. beobachtet wurde.

0·5014 *g* lufttrockene Säure verloren bei 110° C. 0·038 *g* H_2O, = 7·57%. Die Verbindung $C_9H_6NOSO_3H + 1^1/_2H_2O$ verlangt für den Verlust von 1 Molekül H_2O 7·14%. 0·6006 *g* derselben Substanz verloren auf 130° erhitzt 0·0642 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+{}^1/_2H_2O$
H_2O =	10·68	10·71

I. 0·301 *g* der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure von der Dichte 1·53 bei 200° C. erhitzt etc. mit Chlorbaryum gefällt, 0·2982 *g* Baryumsulfat.

II. 0·1644 *g* der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·279 *g* CO_2 und 0·059 *g* H_2O.

III. 0·1826 *g* derselben Substanz gaben 0·3103 *g* CO_2 und 0·0566 *g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+{}^1/_2H_2O$
	I.	II.	III.	
S	13·6	—	—	13·67
C	—	46·28	46·34	46·15
H	—	3·98	3·38	3·31

0·204 *g* der lufttrockenen krystallwasserhältigen Substanz wurden verbrannt und gaben 0·3190 *g* CO_2 und 0·0777 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+1\frac{1}{2}H_2O$
C	42·64	42·85
H	4·23	4·0

0·642 *g* der bei 110° C. getrockneten Säure verloren bei 130° C. 0·0215 *g* H_2O. Die Säure zeigte unzersetzten Habitus.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	3·34	3·84

Kaliumsalz. Die in Wasser suspendirte Säure wird mit Kalilauge neutralisirt, eingedampft das Kalisalz mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Schwach rosenroth gefärbte, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Die Lösung dieses Salzes mit einer Kupfervitriollösung versetzt, liefert einen grünen, körnig krystallinischen, mit Sublimat einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

0·4032 *g* des bei 120° C. getrockneten Salzes lieferten mit Schwefelsäure im Platintiegel benetzt, geglüht, 0·1315 neutrales Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3Ka$
Ka	14·62	14·83

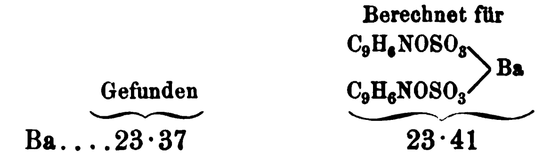
Silbersalz. Das vorher beschriebene Kaliumsalz wurde in H_2O gelöst, mit Silbernitrat versetzt, man erhält einen feinen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen rasch absetzt, ohne reducirt zu werden.

0·5057 *g* liessen beim Glühen 0·1663 *g* metallisches Silber zurück.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3Ag$
Ag	32·88	32·53

Baryumsalz. Die mit überschüssigem Baryumcarbonat gekochte Säure wurde heiss filtrirt, wo dann das Salz in schwach rosenroth gefärbten, in kalten Wasser schwer löslichen Kryställchen ausgeschieden wird.

0·2322 *g* des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht, 0·0923 *g* schwefelsaures Baryum.



	Gefunden	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_9H_6NOSO_3\\C_9H_6NOSO_3\end{matrix}\right\rangle Ba$
Ba	23·37	23·41

o-Oxychinolindisulfosäure.

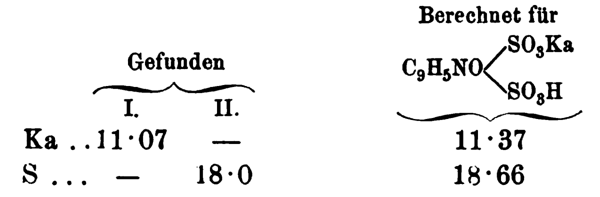
Diese Säure bildet sich in geringerer Menge bei der Darstellung der Monosulfosäure. Zweckmässig gelangt man auf folgende Weise zum Ziele:

25 *g* *o*-Oxychinolin werden mit 75 *g* Vitriolöl und 30 *g* wasserfreier Phosphorsäure fünf Stunden auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht etwas schwefelige Säure, der Inhalt derselben wird, nachdem sich beim Verdünnen mit Wasser nichts ausscheidet, mit Kalkmilch neutralisirt, der gefällte Gyps und das Calciumphosphat mit genügenden Wassermengen ausgewaschen, die Filtrate wurden, nachdem dieselben am Wasserbade eingeengt waren, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, und das Filtrat hievon möglichst concentrirt. Der sich hiebei ergebende Rückstand wird mit Weingeist extrahirt, filtrirt, und vorsichtig mit einer alkoholischen Kalilösung gefällt, und der sich sofort ausscheidende Niederschlag des sauren oxychinolindisulfonsauren Kaliums abgesaugt, mit Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem leicht lösliche, weisse Kryställchen, von denen Alkohol nichts aufnimmt, deren wässerige Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, saure Reaction zeigt, mit Eisenchlorid sich grün färbt. Silbernitrat fällt nur die concentrirte Lösung weiss, während schwefelsaures Kupfer einen feinen, in kaltem Wasser, wie in

verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden grünen Niederschlag hervorruft. Die durch essigsaures Blei entstandene Fällung ist gelb und zeigt ebenfalls krystallinische Structur. Chlorbaryum, wie Chlorcalcium fällen eigelbe krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer löslich, sich beim Zusatz von Baryt oder Kalkhydrat leicht lösen.

I. 0·5558 *g* des bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet 0·1578 *g* Kaliumsulfat.

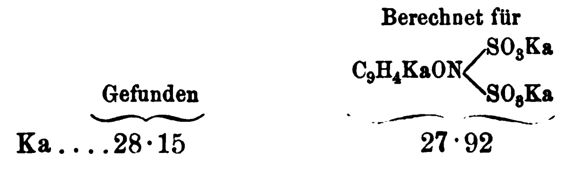
II. 0·506 *g* gaben nach Carius mit Salpetersäure oxydirt, mit $BaCl_2$ gefällt etc. 0·6636 *g* Baryumsulfat.



	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_5NO\langle^{SO_3Ka}_{SO_3H}$
Ka	11·07	—	11·37
S	—	18·0	18·66

Basisches Kaliumsalz. Das in wenig H_2O suspendirte saure Kaliumsalz wird vorsichtig mit verdünnter Kalilauge neutralisirt, wobei allmälige Lösung desselben eintritt, die von einem Farbenwechsel der Flüssigkeit begleitet ist. Die nun concentrirte Lösung liefert mit Alkohol gefällt weisse, körnige, in Wasser zerfliessliche, in Weingeist sehr schwer lösliche Krystalle. Die wässerige, neutral reagirende Lösung wird durch salpetersaures Silber gelatinös gefällt. Bleizucker, Kupfervitriol und Sublimat fällen nicht die verdünnte Lösung, während $BaCl_2$ in concentrirter Lösung ein weisses, krystallinisches Präcipitat hervorbringt.

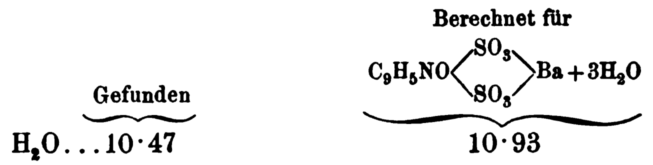
0·3248 *g* getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure befeuchtet etc. 0·204 *g* Kaliumsulfat.



	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4KaON\langle^{SO_3Ka}_{SO_3Ka}$
Ka	28·15	27·92

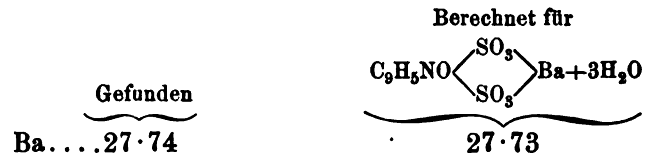
Baryumsalz. Dasselbe wird aus dem saueren Kaliumsalz durch Fällen mit Baryumchlorid, Absaugen etc. erhalten und stellt eine gelbe, krystallinische Masse vor.

0·928 *g* verloren bei 130° C. 0·0972 *g* H_2O.



Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO\langle{SO_3 \atop SO_3}\rangle Ba+3H_2O$
H_2O...10·47	10·93

0·8107 *g* lieferten mit Schwefelsäure behandelt, geglüht 0·3826 *g* schwefelsaures Baryum.



Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO\langle{SO_3 \atop SO_3}\rangle Ba+3H_2O$
Ba....27·74	27·73

Fällt man eine Lösung des basischen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein weisser, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag, der wahrscheinlich die Zusammensetzung eines basischen Salzes zeigt.

Oxychinolindisulfonsäure. Dieselbe wird als weisse, hydroscopische, krystallinische Masse erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure ausfällt, das eingeengte Filtrat mit Alkoholäther versetzt, und den so erhaltenen abgesaugten Niederschlag trocknet. Die Säure zersetzt sich bei 200° C.

0·3744 *g* gaben nach Carius mit NO_3H oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt 0·5510 *g* $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO\langle{SO_3H \atop SO_3H}$
S.....20·21	20·98

Basisches Kupfersalz. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, in kaltem H_2O schwer löslich, entsteht durch Fällen des Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung.

0·4738 *g* verloren bei 110° C. 0·0891 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für C_9H_4cu[1]$OCu(SO_3)_2+5H_2O$
H_2O...18·80	18·47

[1] cu = 31·75.

0·223 *g* wasserfreier Substanz lieferten geglüht 0·0663 *g* Kupferoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4cuONCu(SO_3)_2$
Cu....	23·73	23·92

Diese durch die Ferien unterbrochene Untersuchung, sowie die Darstellung analoger Verbindungen des *p*-Oxychinolins soll fortgesetzt werden.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI (Juni 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Alexander Agassiz in Cambridge (Mass.) dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Herr Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, übersendet eine Abhandlung betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel".

Der Secretär legt folgende eingesendeten Abhandlungen vor:

1. „Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur" (I. Mittheilung), von Prof. Dr. Ph. Knoll an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Wärmeausdehnung der Gase" (II. Theil), von Prof. P. Carl Puschl in Seitenstetten.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse Configurationen auf ebenen cubischen Curven".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitätscomités von Oberarzt Dr. L. Niemiłowicz: „Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole".

Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's in Wien.

Für die vorliegende Abhandlung habe ich mir die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob es möglich ist, durch concentrirte Schwefelsäure den primären Alkoholen ein Wassermolekül zu entziehen und die gewissermassen im Entstehungszustande befindlichen Olefine sofort mit Brom zu sättigen, wodurch nicht nur eine einfache Darstellungsmethode der Dibromide gegeben, sondern auch eine bessere Ausbeute an denselben zu erwarten wäre. Um die Bromirung auszuführen schien mir Brom in Substanz nicht geeignet zu sein, und zwar sowohl wegen seiner schweren Vertheilbarkeit, als auch wegen der niederen Siedetemperatur, die eine Erhitzung der Mischung unmöglich macht.

Ich habe deshalb zu der Thatsache, dass wässerige concentrirte Bromwasserstoffsäure mit englischer Schwefelsäure theilweise freies Brom bildet, Zuflucht genommen und damit die gewünschten Resultate erzielt.

Nachdem bisher meines Wissens die Einwirkung beider Säuren auf einander nicht näher studirt wurde, muss ich Einiges darüber vorausschicken.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Schwefelsäure.

Wenn man wässerige Bromwasserstoffsäure in concentrirte Schwefelsäure eingiesst, so entwickeln sich Bromwasserstoff-

säure, schwefelige Säure und Brom, welches in Form einer rothen feinen Emulsion durch einige Zeit sich erhält.

Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, wie viel Brom bei einer gewissen Concentration der Bromwasserstoff- und Schwefelsäure frei wird und in welchem Verhältnisse die Brommenge zu der Reactionstemperatur und zu der Menge der beiden aufeinander reagirenden Säuren steht.

Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die in einer unten stehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Verwendet wurde eine Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° (760 *mm*), specifischen Gewichte 1·490 (bei 15°) entsprechend 46·865% BrH, und eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·842 (bei 15° C.).

Die Einwirkung dieser beiden Säuren auf einander wurde folgendermassen ausgeführt.

Ein Fractionirkölbchen, in welchem ein Thermometer eingesenkt war, wurde mit einer gewogenen Menge Schwefelsäure beschickt und mit einem Scheidetrichter, in welchem sich eine gewogene Menge Bromwasserstoffsäure befand, derart luftdicht verbunden, dass sowohl die Ausflussmündung des Scheidetrichters, als auch die Kugel des Thermometers unter die Schwefelsäure tauchten. Die seitlich angebrachte Abzugröhre wurde knieförmig abgebogen und mit zwei Peligot'schen Röhren, welche Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·27 enthielten, verbunden. Sie standen ihrerseits mit einer Luftpumpe in Verbindung, um jederzeit eine Saugwirkung ausüben zu können.

Das Einfliessen der Bromwasserstoffsäure in Schwefelsäure verursacht eine bedeutende Wärmeentwicklung. Bei vorsichtigem Zusatz von Bromwasserstoffsäure kann unter Anwendung von Kühlung und Erwärmung eine innerhalb 5° constante Temperatur des Säuregemisches erzielt werden. Unter allen Umständen tritt eine Rothfärbung in Folge ausgeschiedenen Broms ein, gleichzeitig entwickelt sich schwefelige Säure und nebenbei auch Bromwasserstoff, der aus der wässerigen Lösung ausgetrieben wird. Diese Producte entweichen zum grossen Theile schon während des Einfliessens und werden, da man mit Hilfe

der Pumpe saugt, durch die Peligot'schen Röhren durchgetrieben und dort von der Kalilauge absorbirt. Um die letzten Spuren Bromwasserstoffsäure der Reaction zuzuführen, wird heisse Luft durchgezogen.

Die von der Kalilauge absorbirte schwefelige Säure wird durch das gleichzeitig oder nachträglich übergehende Brom zu Schwefelsäure oxydirt und, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure äquivalent der doppelten Menge des freien Broms,[1] vorausgesetzt, dass die Kalilauge vollkommen frei von anderen oxydirbaren Substanzen gewesen ist.

Aber auch in diesem Falle kann man durch eine nachträgliche Oxydation der Lösung mit Kaliumpermanganat die ganze Menge der gebildeten schwefeligen Säure als Schwefelsäure erhalten und bestimmen.

Die Versuchsreihen und die Anordnung derselben ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Die Menge der verwendeten Bromwasserstoff-Schwefelsäure	Reactions-Temperatur	Die Menge des in Brom und Wasserstoff zerlegten Bromwasserstoffs in Percenten
1 : 4	0—5°	74·24%
	25—30	65·67
	55—60	62·39
	105—110	60·47
	165—170	38·82
1 : 10	0—5°	74·88
	25—30	66·24
	55—60	63·41
	105—110	61·89
	165—170	39·84

[1] In der concentrirten Schwefelsäure verlauft der Process, welcher durch die Bromwasserstoffsäure hervorgerufen wird, folgendermassen

$$SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + 2BrH = SO_2 + 2Br + 2H_2O.$$

Also einem Äquivalent schwefeliger Säure entsprechen 2 Äquivalente Brom.

Aus diesen Versuchen, die unter ungefähr demselben Druck vorgenommen worden sind, geht:

1. die interessante Thatsache hervor, dass, je höher die Temperatur, desto geringer die Zersetsung der Bromwasserstoffsäure ist, und umgekehrt in niederen Temperaturen bedeutend mehr Brom frei wird;

2. dass die Menge des wasserentziehenden Mittels (Schwefelsäure) bis zu einem gewissen Grade die Bromentwicklung begünstigt.

Über diese obere Grenze hinaus ist die Grösse des Überschusses von kaum merkbarer Bedeutung. Anderseits habe ich mich überzeugt, dass es nicht rathsam ist, weniger Schwefelsäure als die vierfache Menge der Gesammt-Bromwasserstoffsäure zu nehmen und besonders für die technische Darstellung der unten beschriebenen Bromderivate möchte ich diese Menge als die unterste Grenze festhalten. Dazu kommt noch der häufig wichtige Umstand in Betracht, dass eine grössere Menge Schwefelsäure nicht so leicht als eine geringere durch Wasserbindung erwärmt wird und dass es deshalb mit grösseren Überschüssen leichter ist, eine constante Temperatur festzuhalten.

Auf diese Art ist es mir möglich geworden die Menge der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, welche diejenige Quantität Brom liefert, die zur Bildung der Dibromide nothwendig ist.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Wirkung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Alkohole zur Bildung der folgenden Producte Veranlassung geben kann.

In der Kalilauge geht Folgendes vor sich:

$$6Br + 6KHO = 5BrK + BrO_3K + 3H_2O$$

oder anders ausgedrückt:

$$6Br + 6KHO = 6BrK + 3H_2O + 3O.$$

Bei Anwesenheit der schwefeligen Säure wird dieselbe zur Schwefelsäure oxydirt nach der Gleichung

$$6Br + 6KHO + 3SO\langle{}^{OK}_{OK} = 6BrK + 3H_2O + 3SO_2\langle{}^{OK}_{OK}$$

wobei wieder ein Äquivalent Schwefelsäure zwei Äquivalenten Brom entspricht.

$$\text{I. } R.CH_2.CH_2.OH + SO_4H_2 + Br_2 = \\ = RCHBr.CH_2Br + (SO_4H_2 + H_2O).$$

$$\text{II. } R.CH_2.OH. + SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} = SO_2\begin{cases} OCH_2.R \\ OH \end{cases} + H_2O.$$

$$SO_2\begin{cases} OCH_2.R. \\ OH \end{cases} + BrH = SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + R.CH_2Br.$$

Ausserdem kann die Bromirung noch weitergehen, wobei sich auch höhere Bromide bilden.

Thatsächlich finden auch diese Reactionen statt.

Die Reaction nach der Formel II wird durch jenen Theil der Bromwasserstoffsäure besorgt, welcher sich nicht in Brom und Wasserstoff zerlegt hat und man kann z. B. aus Methyl und Äthylalkohol beinahe alles als Monobromid erhalten.[1]

Bei den höheren Alkoholen entstehen vorwiegend die Dibromide, da die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung im ersten Momente so gering ist, dass nur ein kleiner Theil des Alkohols durch die Bromwasserstoffsäure in das Monobromid verwandelt wird, während der Rest sich nach der Gleichung II zersetzt.

Ich habe mich nun überzeugt, dass jeder Alkohol (mit Ausnahme des Methyl- und Äthylalkohols) bei einer bestimmten Temperatur im Sinne der Gleichung I verändert wird und bei dieser Temperatur ein Maximum an Ausbeute von Dibromid liefert.

Diese Temperatur schwankt innerhalb gewisser Grenzen und ist für verschiedene Alkohole verschieden und geradezu für diese charakteristisch.

Ich werde diese Temperatur fortan als Dehydrattemperatur bezeichnen.

Eine Reihe von Versuchen, die ich ausgeführt habe, zeigt, dass diese Temperatur in einer bestimmten Beziehung zur Einwirkungsdauer und der Bromzahl (die Menge des in Schwefelsäure aufgelösten Broms) steht und ich werde in einer nächsten

---

[1] Diese Umstand hat schon Grosheintz Bulletin de la société chimique Bd. 30, pag. 98, benützt, um mit Hilfe von Bromkali und von Schwefelsäure us Allylalkohol das Allylbromid darzustellen.

Abhandlung über diese theoretisch nicht unwichtigen Verhältnisse weiter berichten. Für jetzt theile ich mit, dass die Maximalausbeute an Dibromid

für den Propylalkohol bei 60°
Normalbutylalkohol „ 50
Isobutylalkohol „ 40
Isoamylalkohol „ 30° liegt.

Alle diese Dibromide werden folgendermassen dargestellt:

Man gibt in einen Kolben eine Menge Schwefelsäure, die dem vierfachen Gewicht der berechneten Bromwasserstoffsäure entspricht, verbindet denselben mit einem Scheidetrichter, dessen Auslauf neben einem Thermometer unter die Schwefelsäure taucht und anderseits mit einem schief nach aufwärts gerichteten Kühler, der mit zwei Waschflaschen mit Wasser und mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Mit der letzteren übt man eine Saugwirkung aus, die gerade genügt, um die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter in den Kolben überzuführen. Man muss sich den Apparat so herrichten, dass er jedesmal erwärmt und wieder gekühlt werden kann.

Die Reaction wird so eingeleitet, dass man in den gekühlten Kolben zuerst einige Cubikcentimeter Bromwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1·49) ablässt, umschwenkt und unter Kühlung Alkohol hineinlaufen lässt, ohne dass die Dehydrattemperatur erreicht wird. Dann setzt man wieder Bromwasserstoffsäure zu bis zur Trübung und Rothfärbung und erwärmt[1] bis auf die Dehydrattemperatur. Sobald sich die Flüssigkeit entfärbt, kühlt man den Kolben, setzt wieder Bromwasserstoffsäure zu, schwenkt um, erwärmt, lässt sich entfärben, kühlt ab und so weiter, bis die ganze Bromwasserstoffsäure verbraucht wurde. Zum Schluss erwärmt man beinahe bis zur Entfärbung und kühlt ab.

Die bei dieser Operation entstehenden Monobromide lösen sich in der warmen Schwefelsäure, während die Dibromide und die höheren Bromderivate in Form eines schweren Öles sich abscheiden.

---

[1] Man darf nicht zu lange warten, damit sich das abgespaltene Brom nicht absetzt, sonst geht der Vortheil der Methode verloren.

Man trennt sie ab, indem man die Schwefelsäure abgiesst und das ausgeschiedene Öl zuerst mit schwefeliger Säure (dieselbe befindet sich in genügender Quantität in den Waschflaschen) tüchtig schüttelt, dann mit Wasser, verdünnter Sodalösung, und schliesslich wieder mit Wasser wäscht.

Bei dieser Behandlung soll sich das Product entfärben und eine rein weisse Farbe annehmen. (Man trocknet es dann über Chlorcalcium und unterzieht es einer fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume).

Die abgegossene Schwefelsäure wird zur Gewinnung des Monobromides verwendet, indem man sie unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure erwärmt und abdestillirt.

Auf diese Art kann man die Operation beinahe mit quantitativer Ausbeute ausführen. Die überschüssige Bromwasserstoffsäure kann ebenfalls aus den Waschflaschen gewonnen und die Schwefelsäure direct im Kolben rectificirt werden.

Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf Methyl- und Äthylalkohol.

Die beiden Alkohole liefern nur Monobromide, und zwar Äthylalkohol nur das Äthylbromid, der Methylalkohol sowohl Monomethylbromid als auch Monobromäthan. Da der Methylalkohol keine Dehydrattemperatur besitzt, indem man eine vollständige Entfärbung der durch Brom gefärbten Schwefelsäure mit diesem Alkohol nicht erzielen kann, so hat man auch keinen Anhaltspunkt für das Temperaturoptimum. Bei höherer Temperatur bildet sich mehr, bei niederer weniger Monobromäthan.[1]

Das aus Schwefelsäure abdestillirte Öl bestand bei Äthylalkohol beinahe ausschliesslich aus einer nach Chloroform riechenden, leichtbeweglichen Flüssigkeit, die bei 39° siedete und deren Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0·3678 *g* Substanz gaben 0·2894 *g* CO_2 und 0·1468 *g* H_2O.
II. 0·4021 *g* Substanz gaben 0·6935 *g* AgBr.

---

[1] Übereinstimmend mit der Thatsache, dass man dort, wo sich Methylen bilden sollte, immer das Äthylen bekommt

$$2CH_3OH-2H_2O=C_2H_4.$$

In 100 Theilen				Berechnet für C_2H_5Br
	C	H	Br	
I	22·06	4·11	—	C = 22·02%
II	—	—	73·28	H = 4·58
				Br = 73·40.

Der Methylalkohol gab bei der Destillation aus der Schwefelsäure nach Sättigung mit Bromwasserstoff

a) einen flüchtigen Körper, der in einer Kältemischung gesammelt bei 5° siedete,

b) einen anderen, der sich in dem bei 15° gehaltenen Waschwasser condensirte.

Der Körper *a* konnte wohl nichts Anderes als Methylbromid, der Körper *b*, der den Siedepunkt 39° und alle Eigenschaften des aus Äthylalkohol erzeugten Bromides zeigte, nichts Anderes als Monobromäthan sein.

Dibromide habe ich bei keinem der beiden Alkohole gefunden, obwohl der Äthylalkohol ganz deutlich eine Entfärbung der schwefelsauren Bromlösung zeigt.

Einwirkung auf den Normalpropylalkohol.

Wenn man Propylalkohol nach der gegebenen Vorschrift behandelt, so bilden sich hauptsächlich drei Körper.

Der eine geht theilweise in die Waschflasche über und kann aus der überstehenden mit Bromwasserstoff gesättigten Schwefelsäure abdestillirt werden, der zweite und dritte befinden sich in dem schweren Reactionsproducte unter der Schwefelsäure.

Der Körper eins und drei finden sich nur in geringen Quantitäten vor, der Körper zwei, der, wie ich gleich bemerke, das Dibromid ist, kann bis 60% der berechneten Menge rein gewonnen werden.

Der aus der Schwefelsäure unter Wasser abdestillirte Körper siedete bei 71° und zeigte folgende Zusammensetzung:

I 0·2933 *g* Substanz gaben 0·3167 *g* CO_2 und 0·1490 *g* H_2O.
II 0·4551 *g* Substanz gaben 0·6926 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_3H_7Br
	C	H	Br	
I	29·44	5·64	—	C = 29·27%
II	—	—	64·75	H = 5·69
				Br = 65·04.

Daraus folgt, dass der aus der Schwefelsäure abdestillirte Körper das Monobrompropan $CH_3 . CH_2 . CH_2Br$ ist.

Das schwere Öl welches die Körper zwei und drei enthält, muss im Vacuum fractionirt werden.

Diese Regel gilt nicht nur für die aus dem Propylalkohol gewonnenen Producte, sondern in viel höherem Masse für die entsprechenden Derivate der höheren Alkohole.

Es bilden sich, besonders wenn man die Dehydrattemperatur überschreitet, höhere Bromide, welche bei normalem Druck sich zersetzen und die Reindarstellung der Fractionen vereiteln würden.[1]

Meiner Erfahrung nach darf der Druck nicht höher als 150*mm* Quecksilber sein.

Der Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum kann natürlich beliebig gemacht werden.

Am besten ist der von J. W. Brühl[2] oder der von Spencer B. Newbury[3] angegebene.

Ich habe bei dem Brühl'schen Apparat die Vereinfachung getroffen, dass der Deckel an der Revolvervorlage durch einen paraffinirten Korkstöpsel mit drei Bohrungen vertauscht wurde, in welche ein Vorstoss für den Fractionirkolben, die Axe des Eprouvettengestells und ein Saugrohr für die Luftpumpe eingesetzt waren.

Auf diese Art fractionirend erhielt ich aus dem Reactionsproducte des Propylalkohols:

---

[1] Um die Bildung der höheren Bromide auf ein Minimum zu reduciren, muss man sich genau an die Dehydrattemperatur halten und nur die für das Dibromid berechnete Menge Bromwasserstoffsäure verwenden.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellsch., XXI, S. 3339.

[3] Americ. chem. Journ. 10. S. 362.



Einen Theil, der bei 150*mm* Druck zwischen 85° und 95° und einen anderen, der bei demselben Druck zwischen 140° und 148° überging.

Da beide Fractionen auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar sind, so reinigte ich beide Fractionen bei gewöhnlichem Luftdruck und bekam aus dem ersten Theile einen Körper, der bei 138° überging und sich als Dibrompropan (Siedepunkt 141·6 corr.) erwies.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

I 0·2770*g* Substanz gaben 0·1790*g* CO_2 und 0·0705*g* H_2O.
II 0·3210*g* Substanz gaben 0·6031*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_6Br_2$
	C	H	Br	
I	17·62	2·81	—	C = 17·82%
II	—	—	79·44	H = 2·97
				Br = 79·21.

Die Menge des auf diese Art hergestellten Dibrompropans entsprach 60% der berechneten und es empfiehlt sich diese Methode für die technische Bereitung besser als die bisher geübte (Darstellung des Propylens und Sättigung desselben mit Brom).[1]

Der Siedepunkt, dieses Propylendibromides weist darauf hin, dass ihm die Formel $CH_3.CHBrCH_2Br$ zukommen muss.

Aus der Vacuumfraction 140—148° erhielt ich durch Fractionirung bei 100*mm* Quecksilberdruck einen Körper, der bei 125—130° siedete und folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0·4800*g* Substanz gaben 0·2272*g* CO_2 und 0·0787*g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $C_3H_5Br_3$
C	H	
12·89	1·82	C = 12·81%
		H = 1·78

Diese Fraction bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt ging zwischen 209 und 210 über.

[1] Vergleiche Reynold's, Liebig's Annalen 77, S. 120, Cahour's Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Jahrgang 1850, S. 496. Würtz, Liebig's Annalen, Band 104, S. 244.

Die Analyse dieser Fraction ergab:

I 0·3810 *g* Substanz gaben 0·1497 *g* CO_2 und 0·0532 *g* H_2O.
II 0·3331 *g* Substanz gaben 0·6717 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_5Br_3$
	C	H	Br	
I	13·01	1·55	—	C = 12·81%
II	—	—	85·71	H = 1·78
				Br = 85·41

Eine vorhergehende Fraction 208—209° ergab beinahe dieselben Bromprocente, nämlich

0·4484 *g* Substanz gaben 0·9036 *g* AgBr entsprechend 85·75% Brom.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper zum Erstarren zu bringen und dürfte daher diese Fraction aus einem Gemische von isomeren Tribrompropanen bestehen.

Einwirkung auf den Normalbutylalkohol.

Das Monobromid des Normalbutylalkohols mit dem Siedepunkte bei 100° wurde sowie die anderen Monobromide aus der abgegossenen Schwefelsäure gewonnen.

Die Analyse des unter Wasser aufgefangenen mit Chlorcalcium getrockneten Destillates ergab:

I 0·2332 *g* Substanz gaben 0·3008 *g* CO_2 und 0·1375 *g* H_2O.
II 0·4310 *g* Substanz gaben 0·5918 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_4H_9Br
	C	H	Br	
I	35·17	6·55	—	C = 35·04%
II	—	—	58·42	H = 6·57
				Br = 58·39.

Es ist also, wie erwartet, das Normalbutylbromid:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . Br.$$

Das Gemisch der höheren Bromide, welches bei 150 *mm* Druck fractionirt wurde, geht grösstentheils bei 100—110 über, der Rest destillirt zwischen 145—150°.

Wenn man die erstere Fraction durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt, so geht bei 153°—154° der grösste Theil derselben in Form eines farblosen Öles über, welcher folgende Zusammensetzung zeigt:

I 0·2242 *g* Substanz gaben 0·1825 *g* CO_2 und 0·0759 *g* H_2O.
II 0·4111 *g* Substanz gaben 0·7142 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_4H_8Br
	C	H	Br	
I	21·75	3·79	—	C = 22·22%
II	—	—	73·92	H = 3·71
				Br = 74·07.

Der Siedepunkt zeigt darauf hin, dass es sich hier nicht um das Normalbutylenbromid $CH_3.CH_2.CHBrCH_2Br$, Siedepunkt 165·6—166°, handeln dürfte.

Es gelang mir bisher leider nicht, weder nach der Methode von Eltekow,[1] noch durch Überführung des Dibromides in ein Dicyanid und die demselben entsprechende Säure die Stellung der Bromatome mit Sicherheit zu ermitteln.

Ich gedenke diese Frage zum Gegenstande der nächsten Mittheilung zu machen.

Die Menge des gebildeten Dibromides ist weitaus grösser als die der anderen Bromderivate und die Ausbeute eine sehr befriedigende zu nennen.

Die Vacuum (150 *mm*)-Fraction 145—150° besteht aus einer geringen Menge eines Tribromides, das bei gewöhnlichem Druck gegen 220° unter Zersetzung siedete.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I 0·4522 *g* Substanz gaben 0·2632 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.
II 0·4040 *g* Substanz gaben 0·7756 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_7Br_3$
	C	H	Br	
I	15·87	2·01	—	C = 16·27%
II	—	—	81·65	H = 2·37
				Br = 81·36.

[1] Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Band 10, S. 219.

Einwirkung auf den Isobutylalkohol.

Das Monobromid lässt sich wie bei den früher erwähnten Alkoholen aus der Schwefelsäure abdestilliren. Es siedet bei 92° und ist nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl nichts Anderes als $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2Br$.

Eine Analyse dieses Körpers habe ich nicht ausgeführt.

Das schwere Öl, welches höhere Bromide enthält und, wie in der allgemeinen Vorschrift bemerkt, vollkommen farblos sein soll, wurde einer fractionirten Destillation bei 150 *mm* Druck unterzogen.

Dasselbe liess sich in zwei Hauptantheile scheiden, von denen einer zwischen 90—100°, der andere zwischen 137—140 siedete.

Aus der ersten Fraction wurde dann zwischen 149—150° ein farbloser Körper abgeschieden, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

I 0·3537 *g* Substanz gaben 0·2898 *g* CO_2 und 0·1199 *g* H_2O.
II 0·1969 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* CO_2 und 0·0632 *g* H_2O.
III 0·3573 *g* Substanz gaben 0·6224 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_8Br_2$
	C	H	Br	
I	22·86	3·76	—	C = 22·22%
II	21·72	3·57	—	H = 3·70
III	—	—	74·12	Br = 74·08.

Da der Siedepunkt 147—150° mit dem für Isobutylenbromid bestimmten (148—149°) zusammenfällt, so kann man wohl dem obigen Körper die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBrCH_2Br$$ zusprechen.

Die Menge desselben entspricht ungefähr 30% der berechneten, der Rest fällt hauptsächlich auf Kosten des Tribromides.

Das Tribromid des Isobutylalkohols wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt.

Es siedet unversetzt bei 180° und 340 *mm*
bei 173° und 240 *mm*
bei 137° und 100 *mm*.

Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht unzersetzt destilliren, es geht unter theilweiser Zersetzung bei 200° über.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

I 0·2688 *g* Substanz gaben 0·1612 *g* CO_2 und 0·0491 *g* H_2O.
II 0·2562 *g* Substanz gaben 0·4858 *g* AgBr.
III 0·19835 *g* Substanz gaben 0·3801 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_7Br_3$
	C	H	Br	
I	16·35	2·04	—	C = 16·27%
II	—	—	80·67	H = 2·37
III	—	—	81·55	Br = 81·36.

Man kann wohl diesem Körper die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CBrCHBr_2$$ zusprechen.

Einwirkung auf den Isoamylalkohol.

Sowie die Reaction auf Isobutylalkohol nicht so glatt vor sich geht wie bei Propyl- und Normalbutylalkohol, und sich bei dem Isopropylcarbinol eine grössere Menge Tribromides bildet, als bei seinem Isomeren, so ist das in noch viel höherem Masse bei Isoamylalkohol der Fall. Es ist mir überhaupt nicht gelungen, ein Dibromid darzustellen.

Die Hauptmasse des Reactionsproductes bildet ausser dem Amylbromid das Tribrompentan.

Das Monobromid des Amylalkohols lässt sich sehr leicht und rein aus der Schwefelsäure abdestilliren, siedet bei 120° und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·2262 *g* Substanz gaben 0·3299 *g* CO_2 und 0·1527 *g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $C_5H_{11}Br$
C	H	
39·74	7·50	C = 39·77%
		H = 7·28%

Durch die Fractionirung des in Schwefelsäure unlöslichen Öles bekam ich einen Körper, der sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, sondern unter geringer Zersetzung bei 222 übergeht.

Er siedet unzersetzt bei 175° und 100 *mm* Druck.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

I 0·4306 *g* Substanz gaben 0·3042 *g* CO_2 und 0·1167 *g* H_2O.
II 0·4180 *g* Substanz gaben 0·2988 *g* CO_2 und 0·1002 *g* H_2O.
III 0·4031 *g* Substanz gaben 0·7398 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_5H_9Br_3$
	C	H	Br	
I	19·26	3·01	—	C = 19·41%
II	19·46	2·71	—	H = 2·92
III	—	—	77·19	Br = 77·67.

Ich habe einen Versuch gemacht, diesen Körper mit feuchtem Silberoxyd zu oxydiren. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur geht diese Oxydation erst nach mehreren Tagen vor sich. Viel leichter, wenn man mehrere Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Es bildet sich ein angenehm riechendes Öl, welches gegen 98° siedet und dessen Analyse auf die Formel $C_5H_{10}O_2$ stimmt.

Diese Frage habe ich vorläufig nicht weiter verfolgt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ergibt sich:

1. Dass, bei der gegenseitigen Einwirkung der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Bildung des freien Broms im umgekehrten Verhältnisse zur Temperatur und bis zu einem gewissen Grade im geraden Verhältnisse zu der Menge der Schwefelsäure steht.

2. Dass in der Einwirkung des Bromwasserstoffs und Schwefelsäure auf Alkohole eine neue Bromirungsmethode gegeben ist, welche leichter und mit besserer Ausbeute als bisher aus manchen primären Alkoholen Dibromide und Tribromide rein darzustellen erlaubt.

3. Dass aus dem Methyl- und Äthylalkohol keine Di- und Tribromide, aus dem Isoamylalkohol keine Dibromide erhalten

worden sind, die anderen Alkohole aber in verschiedener Menge sowohl Mono-, als Di- und Tribromide bilden.

4. Dass, im Gegensatze zu den normalen Alkoholen, diejenigen Alkohole, welche die Isopropylgruppe enthalten, viel leichter durch Schwefelsäure angegriffen werden und Tribromide leichter bilden als die Normalalkohole.

6. Dass alle höheren primären Alkohole bei einer ganz bestimmten Temperatur (Dehydrattemperatur) bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure eine Maximalausbeute an Dibromiden liefern.

Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der eilften Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt

von

Dr. Anton Grünwald,

o. ö. Professor der Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

I.

Vor etwa zwei Jahren wurde ich von Professor W. N. Hartley in Dublin auf eine Reihe von sehr nahen Übereinstimmungen zwischen Wellenlängen verschiedener Elemente im Ultraviolett aufmerksam gemacht, welche er in seinen „Measurements of the wavelengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances" Philos. Transact. London. Part I. 1884, p. 134 u. 135 in zwei Tafeln zusammengestellt hatte. Er bemerkte jedoch dabei zugleich, dass er unter mehr als 3000 Linien nur sehr wenige Coïncidenzen gefunden habe.

Da ich damals gerade durch andere Arbeiten ganz in Anspruch genommen war, konnte ich dieser Sache, so interessant sie auch war, nicht näher treten. Ich wurde jedoch in der neuesten Zeit bei Gelegenheit von Vergleichungen verschiedener Spectra wiederholt auf mehrere sehr nahe Übereinstimmungen zwischen gewissen Wellenlängen, namentlich des Tellur-, Antimon-, und Kupfer-Spectrums geführt, fand aber dabei, dass ihre Zahl eine viel grössere war, als Hartley meinte. Ich erkannte auch bald den Grund davon. Hartley hatte, gleich Anderen, nur solche Linien verschiedener Spectra als wirklich mit einander ver-

gleichbar angesehen, welche nicht nur in ihren Wellenlängen, sondern auch in ihrer äusseren Erscheinung übereinstimmten.

So richtig und nothwendig aber die letztere Anforderung bei der Identificirung von Linien eines und desselben Stoffes ist, welcher sich bei zwei verschiedenen Beobachtungen und Messungen unter gleichen Umständen befunden hat, so unrichtig und unberechtigt ist sie bei der Vergleichung von Linien von übereinstimmenden Wellenlängen, welche demselben Stoffe unter verschiedenen Umständen gehören.

Angenommen, ein Element *X* befinde sich in zwei verschiedenen Stoffen *A* und *B*, welche Legirungen oder Gemische, ja selbst chemische Verbindungen der in ihnen enthaltenen Elemente sein können, wenn nur das Element *X* in ihnen keine chemische Volumänderung (Condensation oder Dilatation) erfährt.

Dann wird das Element *X* in beiden Stoffen zwar Strahlen von gleichen Wellenlängen aussenden; dieselben werden jedoch im Spectrum des Stoffes *A* meistentheils sowohl *a)* nach Intensität, als auch *b)* nach anderen Merkmalen ihrer äusseren Erscheinung von den entsprechenden Strahlen im Spectrum des Stoffes *B* verschieden sein.

a) Nach ihrer Intensität verschieden, weil die Amplituden der Atomtheilchen, welche im umgebenden Äther Strahlen von irgend einer Wellenlänge erzeugen, von anderen mit ihnen rhythmisch schwingenden Atomtheilchen der übrigen Componenten in dem Stoffe *A* anders modificirt werden können, als im Stoffe *B*.

(Bezüglich der „Atomtheilchen" siehe die Definition der chemischen Atome in meiner „Mathematischen Spectralanalyse des Magnesiums und des Kohlenstoffes" S. 5, 6 und beachte, dass die Bnzeichnung „Atomtheilchen" zwar einen philologischen, aber keinen realen Widerspruch in sich enthält, weil die chemischen Atome eben nur relativ, während der bekannten Processe, ungetheilt bleibende Körperchen, nicht absolut untheilbare Wesen: ἄτομοι sind.)

b) Nach anderen Merkmalen ihrer Erscheinung verschieden; weil die Componenten, welche in *A* und *B* neben *X* vorkommen, Linien erzeugen können, die verschieden vertheilt,

unmittelbar neben eine bestimmte Linie λ des Elementes *X* fallen, und der letzteren im Spectrum von *A* ein Aussehen geben können, welches von dem der gleich brechbaren Linie λ desselben Elementes im Spectrum des Stoffes *B* gänzlich verschieden ist, so dass sie z. B. im Spectrum von *A* auf der Seite grösserer Brechbarkeit neblig erscheint, während sie im Spectrum von *B* zu beiden Seiten von Nebel umgeben ist, oder mit den sie zunächst umgebenden Linien zu einem Bande verschwimmt etc. [1]

Würde man nun zwei derartige Strahlen gleicher Brechbarkeit, deren Linien in den Spectren der Stoffe *A* und *B* verschiedene äussere Merkmale bezüglich ihrer Intensität und nächsten Umgebung aufweisen, nicht als zu demselben Elemente *X* gehörig ansehen, und als nicht mit einander vergleichbar erklären, so würde man sich offenbar im Irrthume befinden, und sich selbst die Analyse und das Verständniss der Spectren der erwähnten Stoffe unmöglich machen.

„Bei der Vergleichung der Spectra verschiedener Stoffe *A*, *B*..., welche in der Absicht vorgenommen wird, etwaige Spuren gemeinsamer Elemente in denselben zu entdecken, sind nur die Wellenlängen der Linien massgebend; die äussere Erscheinung der letzteren kommt erst bei der Untersuchung der Beziehungen zwischen den verschiedenen in den obigen Stoffen vorkommenden Elementen in Betracht."

Stellen wir uns jetzt vor, der Stoff *A* enthalte eine gewisse Gewichtsmenge des Elementes *X*. Diese werde nun allmälig vermindert, ohne die Gewichtsantheile der übrigen Componenten von *A*, welche von *X* chemisch unabhängig sind, zu ändern. Nur in dem Falle, wenn *X* innerhalb *A* auch in chemischen Verbindungen mit anderen Elementen, etwa mit *Y*, von der Form *XY* vorkommen sollte, welche mit keiner chemischen Condensation von *X* verbunden sind, soll auch der Gewichtsantheil des jeweilig

[1] Ja es ist sogar nicht ausgeschlossen, dass kleine, bloss physikalische Variationen einer und derselben chemischen Condensation von *X* in *A* und *B* kleine, von einander verschiedene Variationen der zu *X* gehörigen Wellenlängen, und dadurch kleine Differenzen der letzteren von mehreren Hundertsteln bis zu wenigen Zehnteln einer Angström'schen Einheit in *A* und *B* erzeugen können.



mit X verbundenen Elementes Y proportional zugleich mit X vermindert werden, eine Voraussetzung, welche für den Fortbestand der Verbindungen von der Form XY bei Verminderung des Gewichtsantheiles von X nothwendig ist. Verbindungen des Elementes X mit anderen, welche nur unter Condensation (also unter chemischer Volumänderung) der Componenten zu Stande kommen, sollen, wie bereits früher angenommen wurde, nicht in A vorkommen. Die Gewichtsverminderung von X soll unter den obigen Voraussetzungen so weit gehen, dass schliesslich nur mehr Spuren von X in dem so veränderten Stoffe A, welcher dann A' heissen möge, übrig bleiben.

Welchen Einfluss werden derartige Veränderungen auf das Spectrum von A haben? Oder mit andern Worten, welche Unterschiede werden zwischen den Spectren der Stoffe A und A' zu erwarten sein?

Es ist bereits von den Professoren G. D. Liveing und J. Dewar in Cambridge, England, auf Grund einschlägiger Beobachtungen bemerkt worden, dass in solchen Fällen in der Regel alle sichtbaren Strahlen (überhaupt die Strahlen geringerer Brechbarkeit) rascher an Intensität bis zum Verschwinden abnehmen, als die Strahlen grosser Brechbarkeit, insbesondere die ultravioletten; so dass schliesslich, wenn schon alle sichtbaren Strahlen von X im Spectrum des Stoffes A' ganz verschwunden sind, doch noch die ultravioletten, namentlich die brechbarsten) Strahlen von X im Spectrum A' auf der photographischen Platte sichtbar und messbar sind, selbst dann, wenn sich in A' nur mehr eine so geringe Spur des Elementes X befindet, dass sie durch directe chemische Analyse nur bei fabriksmässiger Aufarbeitung sehr grosser Mengen des Stoffes A' in wägbarer Menge nachgewiesen werden könnte.

Meine Erklärung dieser Erscheinung ist sehr einfach. **Bei gleicher Amplitude** der Schwingungen werden die **schnelleren** Schwingungen der Strahlen grösserer Brechbarkeit, insbesondere der ultravioletten, eine grössere Energie besitzen, also auch unter sonst gleichen Umständen eine grössere Wirksamkeit auf die photographische Platte ausüben, als die langsameren Schwingungen von Strahlen geringerer Brechbarkeit, wie die sichtbaren oder gar die infrarothen.

Ein etwas abweichendes Verhalten können unter den angegebenen Verhältnissen einzelne minder brechbare Strahlen λ des Elementes *X* in dem Falle aufweisen, wenn die übrigen Componenten, welche in *A'* neben einer Spur von *X* vorkommen, Atomtheilchen enthalten, die mit grosser Intensität und rhythmisch mit dem Strahle λ schwingen. In einem solchen Falle können die Atomtheilchen von *X*, welche im umgebenden Äther den Strahl λ erzeugen, durch die rhythmisch verwandten Strahlen, welche die erwähnten Componenten dem Äther einprägen, eine solche Verstärkung ihrer Schwingungsamplitude erfahren, dass die von ihnen ausgehenden intensiveren Strahlen λ mit der Abnahme der Gewichtsmenge von *X* in *A* nicht so rasch verblassen und schliesslich erlöschen, als es sonst der Fall wäre, und als es vielleicht bei benachbarten Strahlen von *X*, die eine solche Verstärkung wegen Mangel an ihnen rhythmisch verwandten Strahlungen der übrigen Componenten von *A* nicht erfahren, wirklich der Fall ist.

Hieraus folgt, dass „für die Aufsuchung von Spuren bekannter oder noch unbekannter Elemente *X* im Spectrum eines Stoffes *A* die Untersuchung des brechbarsten, insbesondere also des ultravioletten Theiles des Spectrums von *A*, eventuell seine Vergleichung mit anderen bekannten Spectren massgebend ist.“

II.

Professor W. N. Hartley und W. E. Adeney haben in den bereits erwähnten „Measurements of the wavelengths etc.“ Phil. Transact. London. Part. I. 1884 ihre Messungen der Wellenlängen der brechbarsten Strahlen der Luft, des Mg, Zn, Cd, Al, Jn, Tl, Cu, Ag, C, Sn, Pb, Te. As, Sb, Bi und Hg mitgetheilt. Ihre Methode war im Wesentlichen die alte Cornu'sche (p. 66). Als Bezugslinien wurden die wohldefinirten Linien einer Kadmium-Zinn-Legirung benützt; so dass die für die verschiedenen Metalle erhaltenen Wellenlängen untereinander vollkommen vergleichbar sind. (p. 88).

Wenn es daher nothwendig werden sollte (siehe weiter unten!), die von den Verfassern in ihren Tafeln gegebenen Wellenlängen zu rectificiren, so könnte dies mit Hülfe einer Interpolationscurve geschehen, welche aus den Angaben ihrer Mikrometer-

scala und aus den zugehörigen verbesserten Wellenlängen abzuleiten wäre (p. 90).

Eine einfachere Methode, welche ich „die Methode der Fehlerdifferenzencurven“ nennen will, führt jedoch in diesem und in ähnlichen Fällen leichter und rascher zu demselben Ziele.

Nach dieser Methode stellt man sich zunächst innerhalb des correcturbedürftigen Wellenlängengebietes die fehlerhaften Wellenlängen λ_a von möglichst vielen, nahe aneinanderliegenden Linien, nebst deren genaueren Werthen λ_w zusammen, und bestimmt die relativen Fehler der ersteren gegen die letzteren: $\lambda_w - \lambda_a = \lambda_{a,w}$, welche offenbar die Differenzen ihrer unbekannten wahren Fehler sind. Die zu corrigirenden Wellenlängen λ_a (z. B. Hartley's Zahlen) werden zu **Abscissen**, die relativen Fehler oder Abweichungen $\lambda_{a,w}$ dagegen nach einem, im Vergleiche zu dem für die Abscissen gewählten, stark vergrösserten Massstabe zu **Ordinaten** genommen, auf Millimeterpapier die zu den gegebenen Coordinaten λ_a, $\lambda_{a,w}$ gehörigen Punkte construirt, und dieselben durch eine stetig gekrümmte Linie so verbunden, dass die Bögen zwischen zwei aufeinander folgenden Punkten möglichst wenig von geraden Linien abweichen.

Will man nun für irgend eine (zwischen den ursprünglich gegebenen fehlerhaften liegende) Wellenlänge λ_a des correcturbedürftigen Gebietes deren genaueren Werth ermitteln, so entnehme man aus der Zeichnung die zur Abscisse λ_a gehörigen Ordinate $\lambda_{a,w}$ und addire diese zu der gegebenen fehlerhaften Wellenlänge λ_a. Die so gefundene Zahl $\lambda_a + \lambda_{a,w} = \lambda_w$ ist dann die gesuchte richtigere Wellenlänge.

Ähnlich wie Hartley und Adeney haben auch die Professoren G. D. Liveing und J. Dewar die ultravioletten Spectren einer Reihe von Elementen mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit beobachtet, und die Ergebnisse ihrer Messungen in den Philos. Transact. London 1883. Vol. 174. Part I. „On the ultraviolet spectra of the elements“ (**Fe, Cu**, K, **Na**, Li, **Ba**, Sr, Ca, **Zn**, Au, **Tl, Al, Pb, Sn, Sb, Bi, C**) und den Phil. Transact. 1888 („Cobalt und Nickel“) mitgetheilt.

Diese Messungen setzen uns nun in den Stand, die von Hartley und Adeney einerseits, von Liveing und Dewar anderseits bestimmten Wellenlängen identischer Linien in ver-

schiedenen Spectren, (**Cu**, Zn, Tl, Al, Pb, **Sn**, **Sb**, **Bi**, **C** ....) mit einander zu vergleichen, deren relative Fehler (Abweichungen) zu ermitteln, und die Fehlerdifferenzencurve für den Übergang von den Hartley-Adeney'schen zu den entsprechenden Liveing-Dewar'schen Zahlen zu construiren.

Die Bestimmungen

1. der Wellenlängen des Kadmiums nach Rowland's Methode durch L. Bell in Baltimore („The ultraviolet spectrum of cadmium" American Journal of Science 1886. 3. series. Vol. 31. p. 426—431), von welchen neuestens mehrere auch von Liveing und Dewar gemessen wurden (siehe deren obige Schrift über Kobalt und Nickel, p. 232, 233)

2. der Wellenlängen des Kupfers im Ultraviolet von 2369·9 bis 1944·1 Rowl. Scala, und deren Zusammenstellung mit entsprechenden Messungen von Liveing und Dewar, sowie von Hartley und Adeney durch J. Trowbridge und W. C. Sabine („On wavelengths of metallic spectra in the ultraviolet" Proceed. of the American Academy, auch Philos. Magazine 1888, p. 342—353), endlich

3. die werthvollen Messungen der Eisenlinien durch Kayser und Runge („Über die Spectra der Elemente." Berlin 1888) und deren Zusammenstellung mit entsprechenden Messungen von Liveing und Dewar, Cornu, Thalén und Vogel dürften schon jetzt die Reduction der nach der älteren Cornu'schen Methode ausgeführten Messungen mehrerer Beobachter auf die letzterwähnten nach der genaueren und verlässlicheren Rowland'schen Methode durchgeführten ermöglichen.

Von besonderem Interesse ist in dieser Beziehung die Construction der Fehlerdifferenzencurven für den Übergang von den Hartley-Adeney'schen und Liveing-Dewar'schen Zahlen zu den von L. Bell, Trowbridge und Sabine und von Kayser und Runge angegebenen.

Die Vergleichung der Wellenlängen der sowohl von Liveing und Dewar, als auch von Hartley und Adeney gemessenen und mit Sicherheit identificirbaren Linien verschiedener Elemente lehrt, dass die Wellenlängen λ von Hartley und Adeney für $\lambda > 2370$ gut mit den entsprechenden von Liveing und Dewar gegebenen stimmen. Die Abweichungen übersteigen selten 0·4.

Für $\lambda \leqq 2370$ dagegen sind die Wellenlängen von Hartley und Adeney mit starken Fehlern behaftet, welche hauptsächlich in der fehlerhaften Bestimmung der als Bezugslinien verwendeten Kadmiumlinien dieser Region ihren Grund haben. Ihre in verschiedenen Spectren innerhalb der genannten Region gemessenen Wellenlängen sind jedoch wegen des letzteren Umstandes bis auf Weiteres immer noch brauchbar, wenn man sie nur vor ihrer Benützung mit Hilfe einer — auf Grund der in der **Tabelle I** übersichtlich zusammengestellten Zahlen für die Kadmium- und Kupferlinien (von Hartley-Adeney, Liveing-Dewar, L. Bell und Trowbridge-Sabine) — construirten Fehlerdifferenzencurve corrigirt.

Die Messungen von Liveing und Dewar sind aber auch in dieser Region sehr genau und verlässlich, wie aus der Vergleichung der von ihnen und von Trowbridge und Sabine gemessenen Wellenlängen der Kupferlinien deutlich hervorgeht. (Siehe Tafel I.) Die Fehlerhaftigkeit der Wellenlängen von Hartley und Adeney für $\lambda \leqq 2370$ hat glücklicherweise keinen wesentlichen Einfluss auf meine bisherigen vergleichenden Untersuchungen und gar keinen auf deren Endergebnisse, da ich fast durchwegs die sehr verlässlichen Messungen von Liveing und Dewar und die mit ihnen für $\lambda > 2370$ wirklich vergleichbaren von Hartley und Adeney benützt habe.

Der ganze diesbezügliche Einfluss besteht darin, dass in meiner „Spectralanalyse des Kadmiums“ (diese Berichte 1888) 8 unter 49 Wellenlängen der VI. Gruppe, sowie 8 unter 72 Wellenlängen der V. Gruppe, also zusammen 16 unter 121 Wellenlängen durch deren, auf die oben angegebene Art bestimmten verbesserten Werthe zu ersetzen, und in die Gruppen, zu denen sie gehören, einzureihen sind, wobei 4 von ihnen (darunter L. Bell's 2288·01 und 2264·42) in die V. Gruppe, die übrigen 12 dagegen (darunter L. Bell's 2329·22, 2321·14, 2264·88, 2193·98 und 2143·75 in die VI. Gruppe der Kadmiumstrahlen fallen.

Ich hoffe, dass es mir, falls ich von hiezu berufener Seite die nöthige materielle Unterstützung finde, möglich sein wird, mit geeigneten Hilfskräften nicht nur die Fehlerdifferenzcurven, beziehungsweise Tafeln für den Übergang von den Liveing-Dewar'schen, sowie von den Hartley-Adeney'schen Zahlen in

verschiedenen Spectren zu deren möglichst verbesserten Werthen nach Rowland's Scala zu construiren, und meine bisherigen Vergleichungen (insolange als nicht noch genauere Messungen vorhanden sind) mit den letzteren zu wiederholen, sondern auch rascher in der Verfolgung und Aufdeckung neuer, höchst wichtiger Beziehungen, denen ich auf der Spur bin, fortzuschreiten. Denn nicht bloss die maximale, in einem Elemente der Mendelejeff'schen Tafel vorkommende Condensationsform des primären Elementes „*b*" steht, wie ich bereits gefunden habe, in einer einfachen Beziehung zu seiner Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel (siehe unten!), sondern es gilt auch Ähnliches für die minimale in einem Elemente vorkommende Condensationsform von „*b*", sowie für die minimalen und maximalen darin auftretenden Condensationsformen des primären Elementes „*a*", so dass es möglich sein wird, bloss durch die Untersuchung des Spectrums eines noch unbekannten secundären Elementes nicht nur die Reihe, sondern auch die Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel, welcher es angehört, und damit das approximative Atomgewicht und die sonstigen allgemeinen Eigenschaften desselben zu bestimmen.

III.

Ich habe bereits in der Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Kadmiums" (diese Berichte 1888, S. 2—5) einen wichtigen, von mir im Wege der Induction gefundenen Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel mitgetheilt, von dessen Richtigkeit man sich nach den dortigen Angaben durch wirkliche Ausführung der erforderlichen Vergleichungen der Spectren mit dem Wasserspectrum von Liveing und Dewar überzeugen kann.

Die vergleichenden Zahlentabellen selbst, aus welchen dieses Inductionsgesetz hervorgeht, können, da mir zu meinen Arbeiten keine Hilfskräfte zur Verfügung stehen, erst später nach und nach publicirt werden. Inzwischen hoffe ich, durch die direct experimentell controlirbaren Ergebnisse der vorliegenden, sowie der in Aussicht genommenen Publication über meine „Vergleichende Spectralanalyse des Kobalts und Nickels" die grosse Wichtigkeit des Gesetzes darthun zu können.

Es hat sich nämlich durch Vergleichung der Wellenlängen einer grossen Anzahl von Elementen mit den Wellenlängen des Wasserspectrums herausgestellt, dass das Spectrum eines Elementes der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel für $n > 2$ eine Gruppe meist sehr brechbarer Strahlen enthält, deren Wellenlängen λ durch Multiplication mit dem Reductionsfactor $\frac{n}{n-1}$ in entsprechenden Wellenlängen $\frac{n}{n-1}\lambda = \lambda'$ des Wasserspectrums übergehen. Die letzteren gehören dem primären Elemente „b" des Hydrogens $H = ba_4$ in dem condensirten Zustande an, in sich dasselbe im Hydrogen des Wasserdampfes befindet. Die sehr reichhaltige Gruppe von Wellenlängen jener Strahlen, welche das primäre Element „b" in dem erwähnten Zustande innerhalb des Wasserdampfes aussendet, und welche von mir durch das Symbol (H_2O, H, b) bezeichnet wird, kann als solche durch eine Reihe von Kriterien erkannt werden, die ich bei meinen vergleichenden Untersuchungen der Spectren des Hydrogens, Oxygens und des Wasserdampfes (Astronomische Nachrichten Nr. 2797 und diese Berichte, 1887) gefunden und in der Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle" (diese Berichte, 1887, S. 3) übersichtlich zusammengestellt habe. Nach diesen Kriterien müssen alle Wellenlängen λ' dieser Gruppe (H_2O, H, b), wenn sie mit $\frac{5}{4}$ multiplicirt werden, in virtuelle Wellenlängen $\frac{5}{4}\cdot\lambda' = \lambda''$ des Hydrogens übergehen, welchen dem primären Stoffe „b" in jener chemischen Condensationsform angehören, in welcher er auch im freien Hydrogen vorkommt. Die zu diesen Wellenlängen gehörigen Strahlen hängen hinsichtlich ihrer Sichtbarkeit von der jeweiligen physikalischen Modification der betreffenden Condensationsform ab. Die Gruppe, zu welcher die Strahlen λ'' gehören, wird von mir durch das Symbol (H, b) dargestellt. Alle Wellenlängen λ'' derselben lassen sich durch Multiplication mit $\frac{46}{41}$ und $\frac{70}{59}$ in virtuelle Wellenlängen des Oxygens verwandeln, welche, beziehungsweise mit $\frac{23}{32}$ und $\frac{21}{32}$ multiplicirt, in homologe Wellenlängen $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda''$ und $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''$ des Wasser-

dampfes übergehen. Die Wellenlängen $\frac{46}{41}\lambda''$ und $\frac{70}{59}\lambda''$ gehören ganz bestimmten Condensationsformen des primären Elementes „*b*“ an, welche in individuellen physikalischen Modificationen auch im Oxygen vorkommen. Das Oxygen ist nämlich nach meinen vergleichenden Untersuchungen ein zusammengesetzter Körper, welcher zunächst aus einem für dieses secundäre Element besonders charakteristischen Stoffe O′ und aus dem Hydrogen in der modificirten Form H′ besteht, in der es das sogenannte zusammengesetzte Linienspectrum erzeugt: $O = H'.O'$. (Sollten die namentlich in den O-Spectren älterer Beobachter, wie Plücker etc., vorkommenden H′-Strahlen nur von sehr verdünntem, dem Oxygen bloss beigemischtem Hydrogen herrühren, so würde O einfach mit O′ identisch sein). Der Stoff „O′“ besteht aus vier Volumen des primären Elementes „*b*“ und fünf Volumen eines Stoffes O″, welcher seinerseits merkwürdiger Weise ganz ähnlich zusammengesetzt ist, indem er wieder vier Volumtheile von „*b*“ und fünf Volumtheile des primären Elementes „*c*“ enthält.

Das letztere ist, wie ich erst unlängst gefunden habe, nur eine bestimmte chemische Condensationsform des primären Elementes „*a*“ des Hydrogens $H = ba_4$.

a) Die Wellenlängen $\frac{46}{41}\lambda''$, welche durch Multiplication mit $\frac{46}{41}$ aus den Wellenlängen λ'' der Gruppe (H, *b*) gewonnen werden, gehören dem primären Elemente „*b*“ in dem Zustande an, in welchem es, mit dem Stoffe O″ verbunden, in dem Stoffe $O' = b_4 O''_5$ innerhalb des Oxygens enthalten ist. Diese Gruppe von Wellenlängen wird von mir mit dem Symbole (O, O′, *b*) bezeichnet. Der in diesem Zustande befindliche Stoff wird, wenn sich das Oxygen mit dem Hydrogen zu Wasserdampf verbindet, in bestimmtem Versältnisse condensirt, und sendet dann Strahlen innerhalb des Wasserdampfes aus, deren Wellenlängen durch Multiplication mit $\frac{23}{32}$ aus den entsprechenden Wellenlängen der Gruppe (O, O′, *b*) abgeleitet werden können. Die Wellenlängen dieser Gruppe des Wasserspectrums werden von mir durch das Symbol (H_2O, O, O′, *b*) angedeutet.

b) Die Wellenlängen $\frac{70}{59}\lambda''$, welche durch Multiplication mit $\frac{70}{59}$ aus den Wellenlängen λ'' der Gruppe (H, *b*) erhalten werden, gehören dem primären Elemente „*b*“ in dem von dem vorigen ganz verschiedenen chemischen Zustande an, in welchem es mit „*c*“ zum Körper $O'' = b_4 c_5$ vereinigt, innerhalb des Körpers $O' = b_4 O''_5$ im Oxygen vorkommt. Die Gruppe dieser Wellenlängen wird von mir durch das Symbol (O, O', O'', *b*) dargestellt.

Werden die Wellenlängen $\frac{70}{59}\lambda''$ dieser Gruppe (O, O', O'', *b*) mit $\frac{21}{32}$ multiplicirt, so werden sie dadurch in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''$ des Wasserspectrums transformirt, und bilden eine von mir mit (H_2O, O, O', O'', *b*) bezeichnete Gruppe, welche dem Elemente „*b*“ des Stoffes $O'' = b_4 c_5$ in dem Zustande angehört, in welchem es sich im Stoffe $O' = b_4 O''_5$ des Oxygens innerhalb des Wasserdampfes befindet. Zum besseren Verständnisse der sogenannten virtuellen Strahlen, welche zum Hydrogen und Oxygen, oder vielmehr zu verschiedenen physikalischen Modificationen solcher Condensationsformen der primären Elemente *a* und *b* des Hydrogens $H = b\,a_4$ gehören, die in individuellen physikalischen Modificationen auch im H und O vorkommen, verweise ich auf die Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Kadmiums“. (Diese Berichte, 1888, S. 6—8.)

Kehren wir nach dieser kleinen, zum leichteren Verständnisse des Folgenden dienenden Erläuterung wieder zu unserem Hauptgegenstande zurück.

Das in Rede stehende Inductionsgesetz, betreffend den Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel, kann in eine Form gebracht werden, in welcher es direct experimentell geprüft, und eventuell eine werthvolle Directive für Experimentaluntersuchungen werden kann, welche auf Entdeckung noch unbekannter secundärer Elemente abzielen, deren Existenz, approximatives Atomgewicht und allgemeine Eigenschaften zwar durch das periodische Gesetz angezeigt werden, deren Plätze in der

Mendelejeff'schen Tafel jedoch zur Zeit noch leer stehen und ihrer künftigen Inhaber harren.

Angenommen, ein Element X der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel komme in einem Stoffe A ohne chemische Volumänderung, d. h. ohne chemische Condensation oder Dilatation vor; es sei z. B. „A" ein bekanntes, aber nicht ganz reines Element und „X" eine Spur von einem noch unbekannten Elemente, durch welches das erstere verunreinigt wird. Dann muss das Spectrum des Stoffes A, insbesondere der ultraviolette Theil desselben, nach dem obigen Inductionsgesetze eine Gruppe von Strahlen enthalten, deren Wellenlängen λ mit $\frac{n}{n-1}$ multiplicirt, in Wellenlängen des Wasserspectrums übergehen, welche eine Partialgruppe der sehr ausgedehnten Gruppe (H_2O, H, b) bilden, und als solche mittelst der Kriterien $\frac{5}{4}(H_2O, H, b) = (H, b)$

$$\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}(H, b) = (H_2O, O, O', b) \text{ Wasserspectrum,}$$

$$\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}(H, b) = (H_2O, O, O', O'', b) \text{ Wasserspectrum}$$

erkannt werden können.

Würde das Element X im Stoffe A nicht, wie oben vorausgesetzt wurde, ohne Condensation, sondern in einer chemischen Verbindung mit einem andern Elemente Y vorkommen, welche nur unter Condensation der betheiligten Elemente im Verhältnisse $m:p$ $\left(\frac{m}{p} = \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}, \frac{2}{7} \ldots\right)$ zu Stande kommen kann, so würden sämmtliche Wellenlängen λ desselben [also auch die der charakteristischen Gruppe $\frac{n}{n-1}\lambda =$ $= (H_2O, H, b)$ Wasserspectrum] nach meinem Fundamentalgesetze über die Veränderung der Wellenlängen von Componenten bei Bildung einer chemischen Verbindung, rational im Verhältnisse $m:p$ geändert, und in Wellenlängen von der Form $\frac{m}{p}\lambda = l$ übergeführt werden, abgesehen von anderen gesetz-

mässigen rationalen Veränderungen untergeordneter Gruppen von Wellenlängen.

Die charakteristische Gruppe des freien oder wenigstens ohne Condensation gebundenen Elementes X: $\frac{n}{n-1}\lambda = (H_2O, H, b)$ würde sich in eine Gruppe $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m} l = (H_2O, H, b)$ von Wellenlängen l verwandeln, welche mit $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m}$ $\left(\text{und nicht mit } \frac{n}{n-1}\right)$ multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, b) übergehen würden.

Der hier auftretende Factor $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m}$ könnte nicht die Form $\frac{n'}{n'-1}$ $(n' = 3, 4, 5 \ldots . 12 \ldots ., n' \lesseqgtr n)$ annehmen; denn wäre $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m} = \frac{n'}{n'-1}$, so müsste $\frac{n}{n-1} : \frac{n'}{n'-1} = \frac{m}{p}$ einer der einfachen chemischen Condensationsfactoren $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}, \frac{2}{7} \ldots .$ sein, was nicht der Fall ist, wie man sich leicht durch wirkliche Division zweier verschiedener Zahlen der Reihe $\frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{5}{4}, \frac{}{5}, \frac{7}{6}, \frac{8}{7}, \frac{9}{8}, \frac{10}{9}, \frac{11}{10}, \frac{12}{11}$ überzeugen kann.

Daraus folgt, dass man das Inductionsgesetz auch umkehren, und demselben die nachstehende, für die Anwendung sehr zweckmässige Fassung geben kann:

„Wenn ein Stoff A ein Linienspectrum liefert, in welchem besonders im Ultraviolett mehr oder weniger zahlreiche Strahlen vorkommen, deren Wellenlängen λ durch Multiplication mit einem Bruche von der Form $\frac{n}{n-1}$ $\left(n > 2, \frac{n}{n-1} = \frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{}{4}, \frac{6}{5}, \frac{7}{6}, \frac{8}{7}, \frac{9}{8}, \frac{10}{9} \cdot \frac{11}{10}, \frac{12}{11}\right)$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\lambda' = \frac{n}{n-1}\lambda$ des Wasserspectrums verwandelt werden können, die sich mittelst der bekannten Kryterien als zur Gruppe (H_2O, H, b) gehörig nachweisen lassen, so enthält der Stoff A zum Mindesten eine **Spur** eines bekannten oder noch unbekannten Elementes X der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel **ohne** chemische Condensation".

IV.

Vergleicht man die von Hartley und Adeney gemessenen Wellenlängen der Spectren des Tellurs, des Antimons und des Kupfers im Ultraviolett ohne Rücksicht auf die äussere Erscheinung der zugehörigen Linien (siehe Nr. I!), so findet man die in der **Tabelle II** zusammengestellten Übereinstimmungen. Die ersten zwei Colonnen der Tafel geben die betreffenden Wellenlängen des Tellurs und Antimons, die dritte die eventuell übereinstimmenden des Kupfers, die vierte die Mittelwerthe der in einer und derselben Zeile stehenden entsprechenden Zahlen, die fünfte endlich die adoptirten Werthe λ der Wellenlängen jener Strahlen, welche zugleich im Spectrum des Tellurs und Antimons, eventuell auch im Spectrum des Kupfers vorkommen. Für $\lambda > 2370$ (Angst. Sc.) stimmen die adoptirten Wellenlängen mit den Mittelwerthen der von Hartley und Adeney gegebenen Zahlen überein; für $\lambda \leq 2370$ dagegen sind statt der Mittelwerthe der vierten Colonne deren auf die oben in Nr. II angegebene Weise corrigirte Werthe als die der Wahrheit am nächsten kommenden Wellenlängen adoptirt worden.

Die obigen Übereinstimmungen sind so genau, die Zwischenräume zwischen den Linien, welche in den Spectren des Tellurs, Antimons und Kupfers den übereinstimmenden zunächst liegen, relativ so gross, dass eine blosse Zufälligkeit der Coincidenzen sehr unwahrscheinlich ist. Überdies dürften das Tellur und andere damit nahe verwandte Metalle häufig Begleiter des atomanalogen Schwefels in den schwefelhältigen Antimon- und Kupfererzen (Grauspiessglanzerz Sb_2S_3, Kupferglanz Cu_2S, Kupferkies oder Buntkupfererz $CuFeS_2$ etc.) sein; das Vorkommen von Spuren des Tellurs und ihm ähnlicher, vielleicht noch unbekannter Metalle in dem aus solchen Erzen gewonnenen Antimon und Kupfer, sowie das Auftreten gemeinsamer Strahlen in den Spectren der letzteren Elemente und in jenem des Tellurs wären nothwendige Folgen davon, somit leicht erklärlich. Endlich ist noch zu beachten, dass das Atomgewicht des Tellurs nach seiner Stellung in der siebenten Reihe der Mendelejeff'schen Tafel (Gruppe VI!) ungefähr 125 betragen sollte, während es mittelst verschiedener Methoden verschieden, u. zw. meist viel grösser, zu 128 und mehr, gefunden wird.

Berzelius fand es 1812 und 1818 zu 128·9, 1832 zu 128·3, indem er Tellur mittelst Salpetersäure oxydirte und das beim Glühen zurückgebliebene Telluriumdioxyd wog; v. Hauer erhielt dafür 1857 mittelst der Analyse des Kaliumtelluriumbromides 127·9. Dr. B. Brauner endlich erhielt es aus der Synthese des Telluriumdioxydes und des Telluriumsulfates zu 125—126, dagegen aus der Analyse des Telluriumtetrabromides und Telluriumdibromides zu 128 und mehr (O = 16).

Dieses eigenartige Verhalten des Tellurs bei den Versuchen, sein Atomgewicht mittelst verschiedener Methoden zu bestimmen, gibt viel zu denken, und spricht namentlich dafür, dass das bisherige „Tellur" noch kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem noch unbekannten **ganz reinen** Tellur und kleinen Beimengungen besteht, welche dem reinen Tellur nahe verwandt und desshalb von ihm sehr schwer zu trennen sind (siehe Dr. B. Brauner: „Experimental researches on the periodic law", Part I, Tellurium, im Journal of the Chemical Society, July 1889).

Die erwähnten Beimengungen dürften zugleich mit dem reinen Tellur als hartnäckige Begleiter des Schwefels in den Antimon- und Kupfererzen vorkommen und aus diesen in das gewonnene Antimon und Kupfer übergehen.

Erwägungen dieser Art, welche es wahrscheinlich machen, dass die gemeinsamen Strahlen des Tellurs, Antimons und Kupfers im Ultraviolett theils dem noch unbekannten reinen Tellur, theils den ebensowenig oder vielmehr noch weniger bekannten Begleitern desselben gehören, haben mich bestimmt, die genannten Strahlen eingehend zu prüfen.

Indem ich nun die Wellenlängen derselben auf Grund des in Nr. III besprochenen, von mir entdeckten Inductionsgesetzes zunächst daraufhin untersuchte, ob und welche derselben sich durch Multiplication mit rationalen Zahlen von der Form $\frac{n}{n-1}$ ($n = 3, 4, 5, 6. 7, 8, 9, 10, 11, 12$) in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, b) des Wasserspectrums transformiren lassen, fand ich unter Anderem, dass die nachstehenden Wellenlängen λ unter ihnen eine charakteristische Gruppe bilden, deren Zahlen λ durch Multiplication mit $\frac{11}{10}$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen

$\lambda' = \frac{11}{10}\lambda$ des Wasserspectrums übergehen, welche sich durch die bekannten Kriterien als zur Gruppe (H_2O, H, *b*) gehörig erweisen.

Charakteristische Gruppe I

übereinstimmender Strahlen des Tellurs und Antimons, eventuell auch des Kupfers.

Adoptirte Wellenlängen. Angstr. Scala[1]:

Adoptirte Wellenlängen	
λ = 2768·87 auch Cu	Identisch mit den in dieser Region nur wenig fehlerhaften Mittelwerthen der betreffenden übereinstimmenden Wellenlängen nach Hartley und Adeney.
2702·53 auch Cu	
2700·33 auch Cu	
2613·7	
? 2485·5 auch Cu	
2438·0	
2403·75	

Adoptirte Wellenlängen, erhalten durch Correctur der rechts stehenden entsprechenden Mittelwerthe übereinstimmender Wellenlängen nach Hartley und Adeney (siehe Nr. II und Tafel I):	Mittelwerthe übereinstimmender Wellenlängen von Hartley und Adeney, welche in dieser Region den links stehenden richtigeren Werthen entsprechen:	
λ = 2369·5 auch Cu	(2370·13)	
2279·32	(2280·7)	
? 2241·76 auch Cu ?	(2243·43)	
2229·73 auch Cu	(2231·72)	
2227·43 auch Cu	(2229·03)	
2221·83	(2223·35)	
2214·93 auch Cu	(2216·5)	(Mittel 2216·15)
2214·03 auch Cu	(2215·8)	
2159·71	(2159·55)	

Die Genauigkeit, mit welcher die obigen Wellenlängen den sie kennzeichnenden rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum genügen, ist aus den ohne weitere Erläuterung verständlichen Tabellen III, III *a)* und III *b)* ersichtlich, wenn man nur beachtet, dass die Tabellen III *a)* und III *b)* eigentlich blosse Abzweigungen und Fortsetzungen der Tabelle III bilden, indem

[1] Die obigen, auf Angström's Scala bezüglichen Wellenlängen λ können leicht auf die Rowland'sche Scala reducirt werden, indem man zu jeder derselben $^1/_{6000}$ ihres Betrages hinzufügt.

ihre ersten Colonnen mit der vierten Colonne der letzteren identisch sind.

Aus dem Vorhergehenden folgt sofort auf Grund des in Nr. III ausgesprochenen Satzes über den Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel, dass

„die Strahlen der charakteristischen Gruppe (I) einem Elemente X der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehören, welches im bisherigen Tellur und Antimon und zugleich auch im Kupfer ohne chemische Condensation enthalten ist".

Die Elemente der 11. Reihe sind aber, wenn wir überhaupt ein Element der m^{ten} Gruppe und n^{ten} Reihe mit $R^{m,n}$ bezeichnen, die folgenden: $R^{1,11} =$ Au Gold, $R^{2,11} =$ Hg Quecksilber, $R^{3,11} =$ $=$ Tl Thallium, $R^{4,11} =$ Pb Blei, $R^{5,11} =$ Bi Wismuth, $R^{6,11} = 212$ ungefähr (unbekannt, Dr. B. Brauner's Austriacum?), $R^{7,11} = 215$ ungefähr (unbekannt) und $R^{8,11} = 119$ ungefähr (unbekannt, Dahll's Norwegium?).

Das gefundene, vorläufig nur spectralanalytisch durch die zugehörige charakteristische Strahlengruppe (I) definirte Element X der 11. Reihe kann nun, wie leicht nachgewiesen werden kann, keines der bereits bekannten Elemente dieser Reihe sein. Denn wenn X mit einem der bekannten Elemente derselben identisch wäre, so müssten sämmtliche Linien der charakteristischen Gruppe im ultravioletten Spectrum des letzteren **deutlich** sichtbar sein, nachdem schon eine blosse Spur von X im Tellur und Antimon die betreffenden Linien auf der photographischen Platte erzeugt.

Dem entgegen enthält jedoch das **Gold**-Spectrum im Ultraviolett überhaupt keinen der übereinstimmenden Strahlen des Tellurs, Antimons und Kupfers, welche wir in der Tafel II übersichtlich zusammengestellt haben; das **Quecksilber**-Spectrum hat nach Hartley und Adeney nur einen einzigen Strahl λ 2231·0, dessen nach den Angaben in Nr. II mit Hilfe der Tafel I rectificirte Wellenlänge 2229·46 der adoptirten Wellenlänge 2229·73 der charakterischen Gruppe sehr nahe liegt; das **Thallium**-Spectrum hat nur zwei Strahlen: 2700·1, 2243·7 rectificirt: 2242·03, nach Hartley etc., welche den adoptirten Strahlen 2700·33 und 2241·76 der charakteristischen Gruppe sehr nahe kommen; das Bleispectrum hat nur einen derartigen

Strahl: 2613·7 nach Liveing und Dewar, 2613·4 nach Hartley; und das **Wismuth**-Spectrum wieder **nur zwei**: 2231·4, 2229·1 nach Hartley, rectificirt: 2229·86 und 2227·5, welche mit adoptirten Strahlen der charakteristischen Gruppe 2229·73 und 2227·43 nahezu übereinstimmen.

„Das Element X kann daher nur eines der noch unbekannten Elemente der elften Reihe: $R^{6,11} = 212$ ungefähr (Dr. B. Brauner's Austriacum?), $R^{7,11} = 215$ ungefähr, $R^{8,11} = 219$ ungefähr (Dahll's Norwegium?) sein".

Berücksichtigen wir nun noch, dass das Element X, welches nach dem Obigen der VI., VII. oder VIII. Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel angehört, jedenfalls dem **Antimon** $= R^{5,7}$ (in der V. Gruppe), besonders aber dem **Tellur** $= R^{6,7}$ (in der VI. Gruppe) nahe verwandt sein muss, weil es sonst nicht so hartnäckig die meisten für das Antimon und Tellur als charakteristisch angesehenen Reactionen mit den letzteren mitmachen könnte, so erkennen wir, dass X höchstwahrscheinlich derselben VI. Gruppe wie das **Tellur** angehören, also mit dem Elemente $R^{6,11} = 212$ ungefähr, Dr. B. Brauner's Austriacum?, identisch sein dürfte.

Im **Kupfer** spielt X jedenfalls die Rolle eines elektro-negativen Elementes. Das **Kupfer** ist höchst wahrscheinlich eine Verbindung oder vielmehr eine Legirung eines stark alkalisch reagirenden noch unbekannten Elementes $R^{1,5}$, welchem eigentlich der jetzt noch dem Kupfer provisorisch zugewiesene Platz in der I. Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel gebührt, mit anderen elektronegativen metallischen Elementen, unter welchen sich nach dem Obigen jedenfalls das Element X (Brauner's Austriacum?) befindet. Da das unbekannte alkalische Element $R^{1,5}$ des Kupfers zufolge seiner Stellung zwischen Kalium und Rubidium und seiner besonders nahen Verwandtschaft mit dem Natrium sehr leicht, und zwar leichter als das Kalium schmelzbar sein muss, das uns bekannte Kupfer jedoch erst bei circa 1000° schmilzt, **so muss** (indem hier von dem im Kupfer wohl nur in sehr geringer Menge vorkommenden Elemente X abgesehen werden kann) **der elektronegative Hauptbestandtheil des Kupfers**[1] **ein schwer schmelzbares Element sein.** Für das

[1] mindestens.

Vorkommen eines solchen elektronegativen Bestandtheiles im Kupfer neben dem eigentlichen, stark alkalischen Hauptbestandtheil $R^{1,5}$ (= 55 ungefähr?; wegen der Beziehung: $R^{1,5}$ zu K, wie Na zu Li) spricht auch deutlich die Existenz des Kupferwasserstoffes, welcher nur desshalb zu Stande kommen kann, weil der elektronegative Bestandtheil des Kupfers die sonst sehr geringe Affinität des stark alkalischen Elementes $R^{1,5}$ gegen Wasserstoff durch Induction soweit erhöht, dass auch dieser alkalische Bestandtheil den Wasserstoff, allerdings nur höchstens bis zu einer Temperatur von circa 60° C. festzuhalten vermag.[1]

Die bis jetzt näher betrachteten Strahlen der charakteristischen Gruppe (I) bilden nur einen Theil der Strahlen des Elementes X, von welchen sich noch manche andere unter den gemeinsamen Strahlen des Tellurs und Antimons befinden dürften.

Insbesondere dürften die Strahlen: $\lambda = 2611 \cdot 3$, $2549 \cdot 75$, $2479 \cdot 5$ und $2462 \cdot 0$ auch noch Strahlen des Elementes X sein. Dieselben bilden mit dem Strahle $\lambda = 2613 \cdot 7$ eine bemerkenswerthe Gruppe, welche wir die Gruppe II nennen wollen.

Ihre Wellenlängen λ besitzen alle Merkmale von Strahlen, welche einer ganz bestimmten Condensationsform des primären Elementes „a" angehören. Sie gehen nämlich mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt in Wellenlängen $\frac{3}{2}\lambda = \lambda_1$ der Gruppe (H, a) über, welche dem primären Elemente „a" des Hydrogens $H = ba_4$ in dem Zustande gehören, in welchem es sich im freien Hydrogen befindet. Die letzteren Wellenlängen λ_1 genügen in der That den diesbezüglichen Kriterien; indem $\frac{19}{30}\lambda_1$, $\frac{3}{4}\lambda_1$ und $\frac{56}{75}\lambda_1$ rhythmisch entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums und überdies $\frac{2}{3}\lambda_1 = \lambda$ Wellenlängen sind, welche mit homologen Zahlen des Wasserspectrums übereinstimmen. (S. meine „Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle", diese Berichte 1887, S. 2, 3 und 5!)

---

[1] Das alkalische Element $R^{1,5}$ würde für sich allein blos $R_2^{1,5}H$ bilden können, ähnlich wie das Na blos Na_2H bildet, während $Cu : Cu_2H_2$ liefert.



Die oben angeführten Beziehungen der Wellenlängen λ zum Wasserspectrum sind aus den Tabellen IV und IV*a* ersichtlich, von welchen die letztere nur eine Fortsetzung der ersteren bildet, indem die 1. Colonne der Tabelle IV*a* mit der 3. Colonne der Tabelle IV identisch ist.

Da nun der Strahl $\lambda = 2613\cdot7$ sowohl dieser, als auch der charakteristischen Gruppe (I) angehört, mithin ein empirischer Knotenstrahl (Verzweigungsstrahl) der beiden Gruppen ist, so wird er, im Falle er auch ein wirklicher Knotenstrahl ist, von einem Atomtheilchen erzeugt, welches die den beiden Gruppen entsprechenden Condensationsformen der primären Elemente „*a*" und „*b*" materiell mit einander verbindet; dies ist aber nur möglich, wenn beide Condensationsformen als integrirende Bestandtheile an der Structur eines und desselben secundären Elementes, also hier des Elementes *X* betheiligt sind. Ist dies aber der Fall, so gehören die beiden entsprechenden Strahlengruppen I und II **diesem** Elemente an, wie oben behauptet wurde.

Wenn wir schliesslich alles bisher Gefundene zusammenfassen, so können wir als Endergebniss unserer Analyse den nachstehenden

Befund

aussprechen: „Die bisherigen Elemente Tellur, Antimon und Kupfer enthalten **Spuren** eines neuen, noch unbekannten Elementes *X* der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel. Das letztere ist einerseits dem Tellur, anderseits dem Wismuth nahe verwandt und höchst wahrscheinlich identisch mit dem Elemente der VI. Gruppe und 11. Reihe: $R^{6,11}$ von dem ungefähren Atomgewichte 212, also mit dem von Dr. B. Brauner neuestens im Tellur entdeckten „Austriacum".

Das neue Element besitzt ein Spectrum, welches im Ultraviolett unter anderen die Strahlen:

$\lambda = 2768\cdot9$ Angstr. Scala	=	$2769\cdot3$ in Rowland's Scala
$2702\cdot5$	=	$2703\cdot0$
$2700\cdot3$	=	$2700\cdot8$
$2613\cdot7$	=	$2614\cdot1$
?$2485\cdot5$	=	?$2485\cdot9$
$2438\cdot0$	=	$2438\cdot4$

λ = 2403·8 Angstr. Scala	=	2404·2 in Rowland's Scala
2369·5	=	2369·9
2279·3	=	2279·7
?2241·8	=	?2242·1
2229·7	=	2230·1
2227·4	=	2227·8
2221·8	=	2222·2
{2214·9	=	2215·3
{2214·0	=	2214·4
2159·7	=	2160·0

und wahrscheinlich auch die Strahlen:

λ = 2611·3 Angstr. Scala	=	2611·7 in Rowland's Scala
2549·8	=	2550·2
2479·5	=	2479·9
2462·0	=	2462·4

enthält.

Ich habe die Hauptergebnisse meiner bisherigen vergleichenden Untersuchung des Tellur-, Antimon- und Kupferspectrums im Ultraviolett Herrn Dr. B. Brauner in Prag in einem besonderen Schreiben unterm 30. Juli 1889 mitgetheilt, um ihn mit Bezugnahme auf seine im „Journal of the Chemical Society“, London und in den „Chemical News“ vom 6. Juni 1889 veröffentlichten „Experimental researches on the periodic law“, Part I, „Tellurium“, darauf aufmerksam zu machen, dass sein im Tellur neu entdecktes „Austriacum“ nicht bloss in diesem, sondern auch im Antimon und im Kupfer vorkommt, falls mein Element *X* der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel wirklich mit seinem Austriacum identisch sein sollte, wie es den Anschein hat; und ich schlug ihm zur Feststellung dieser Identität vor, eine kleine Probe seines Austriacums an Herrn Prof. G. D. Liveing in Cambridge, England, zu senden, damit derselbe das Spectrum des neuen Elementes, insbesondere dessen ultravioletten Theil bestimmen und so entscheiden könnte, ob die von mir vorhergesagten Strahlen des Elementes *X* sich wirklich in diesem Spectrum vorfinden. (Die für die letzteren angegebenen Wellenlängen waren einstweilen die aus den Messungen von Hartley und Adeney

unmittelbar fliessenden, da ich die für einen Theil derselben erforderlichen Correcturen in einem darauf folgenden Schreiben zu erläutern und mitzutheilen beabsichtigte, falls Herr Dr. Brauner auf meinen Vorschlag eingehen würde.)

Als ich kurz darauf Herrn Dr. Brauner, der mir persönlich bis dahin ganz unbekannt war, in seinem Laboratorium aufsuchte, fand ich ihn in grosser Aufregung wegen meines Briefes, und ich war höchst überrascht, als er mir mittheilte, dass er ganz unabhängig von mir auf experimentellem Wege zu denselben Resultaten, wie ich, gelangt sei; doch sei es ihm bis jetzt noch nicht gelungen, das Austriacum aus dem Antimon und Kupfer völlig zu isoliren.

Diese merkwürdige Übereinstimmung von auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Resultaten zweier Forscher, welche bis dahin, obzwar in derselben Stadt lebend, ganz ausser aller persönlichen Berührung geblieben waren, ist gewiss nicht nur an sich von hohem Interesse, sondern dürfte auch geeignet sein, die Fruchtbarkeit und reale Bedeutung meiner Theorie, sowie insbesondere die Wichtigkeit des von mir im Wege der Induction gefundenen Zusammenhanges zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel ad oculos zu demonstriren.

Tabelle I. (Siehe Seite 792.)

L. Bell		Trowbridge und Sabine		Liveing und Dewar		Hartley und Adeney	
Rowl. Scala	Angst. Scala	Rowl. Scala	Angst. Scala	Angström's Scala		Angström's Scala	
Kadmium		Kupfer		Kadmium	Kupfer	Kadmium	Kupfer
		2369·9	2369·51				2370·1
		2368·8	2368·41				2368·7
		2356·7	2356·31				2357·2
		2355·7	2355·31				2355·0
		2348·8	2348·41				2348·8
		2346·2	2345·81				2346·2
		2336·3	2335·91				2336·6
2329·22	2328·83					2329·5	
2321·14	2320·75			2320·79 Mittelw. [1]		2321·6	
2312·83	2312·45			2312·70 Mittelw. [2]		2313·6	
		2299·6	2299·22				2300·5
		2294·4	2294·02		2294·1		2295·0
		2293·9	2293·52				2294·6
		2291·1	2290·72				2291·4
2288·01	2287·63					2288·9	
		2286·7	2286·32				2286·7
		2278·4	2278·02				2279·6
		2276·3	2275·92		2276·0		2277·0
		2265·5	2265·12				2265·8
2264·65 (Mitte v. 2264·88 und 2264·42)	2264·27 (Mitte v. 2264·50 und 2264·04)			2264·77 (Mitte von 2264·91 und 2264·64)		2265·9 (Mitte)	
		2263·9n	2263·52		2263·6		2263.9
		2263·2n	2262·82				2263·2
		2255·1	2254·73				2257·7
		2249·0	2248·63				2250·0
		2247·0	2246·63		2246·6		2248·2
		2242·7	2242·33		2242·2		2244·0
		2231·7	2231·33				2233·0

[1] Mittelwerth aus { 2320·92 erhalten mittelst eines Rowland'schen Gitters.
2320·67 „ „ „ Rutherford'schen Gitters

[2] Mittelwerth aus { 2312·75 erhalten mittelst eines Rowland'schen Gitters.
2312·66 „ „ „ Rutherford'schen Gitters

n = neblig.

Tabelle I. (Fortsetzung.)

L. Bell		Trowbridge und Sabine		Liveing und Dewar		Hartley und Adeney	
Rowl. Scala	Angst. Scala	Rowl. Scala	Angst. Scala	Angström's Scala		Angström's Scala	
Kadmium		Kupfer		Kadmium	Kupfer	Kadmium	Kupfer
		2231·0	2230·63				2232·2
		2230·1	2229·73		2229·6		2231·2
		2228·9	2228·53		2228·3		2230·0
		2227·8	2227·43				2229·1
		2226·9	2226·53				2228·1
		2225·7	2225·33				2227·0
		2224·8	2224·43				2226·0
		2218·2	**2217·83**		**2217·5**		**2219·3**
		2215·3n	2214·93				2216·5
		2214·4	2214·03				2215·8
		2213·0	2212·63				2214·1
		2210·3	2209·93		2209·7		2211·3
		2200·6	2200·23				2200·3
		2199·8n	2199·44		2199·2		2199·8
		2196·9	2196·54				2196·5
2193·98	2193·62			2194·18 (Mittel)[1]		2196·4	
		2192·4	2192·04		2191·8		2192·0
		2189·9	2189·54		2189·2		2189·6
		2181·8	2181·44				2181·0
		2179·5	2179·14		2178·8		2179·0
		2175·2	2174·84				2174·5
		2149·2	2148·84		2148·9		2148·8
2143·75	2143·40					2146·8	
		2136·1	2135·75		2135·7		2135·8
		2134·6n	2134·25				2134·2
		2126·2	2125·85				2124·4
		2125·3n	2124·95				2124·0
		2123·1	2122.75				2122·1
		2117·5	2117·15				2116·0
		2112·2	2111·85				2110·5
		2104·9	2104·55				2103·0

[1] Mittel aus { 2194·28 erhalten mittelst eines Rowland'schen Gitters.
2194·2 „ „ „ Rutherford'schen Gitters.
2194·06 „ „ „ „ „ }

Tabelle II. (Siehe Seite 799.)

Tellur, beobachtet von Hartley und Adeney	Antimon, beobachtet von Hartley und Adeney	Kupfer, beobachtet von Hartley und Adeney	Mittelwerthe der beobachteten Wellenlängen	Adoptirte Wellenlängen λ = (Angstr. Scala)
3771·0	3771·0		3271·0	3771·0
3520·3 st.	**3520·3** z. st.		3520·3	3520·3
3382·4 s. st.	3382·0		3382·2	3382·2
3280·0	3279·7	3280·1	3279·93	3279·93 (auch Cu)
3273·4 s. st.	3273·0	**3273·1** s. st.	3273·2	3273·2 (auch Cu)
3246·8 s. st.	3246·6	**4246·9** z. st.	3246·77	3246·77 (auch Cu)
2877·4	**2877·1** st.	2877·4	2877·3	2877·3 (auch Cu)
2768·6 z. st.	**2768·9** st.	**2769·1** st.	2768·87	2768·87 (auch Cu)
2718·0	**2717·9** st.	2718·4?	2718·1	2718·1 (auch Cu)
2702·3	2702·6	**2702·7** st.	2702·53	2702·53 (auch Cu)
2700·3	2700·2	**2700·5** st.	2700·33	2700·33 (auch Cu)
2613·7	2613·7		2613·7	2613·7
2611·3	**2611·3** st.		2611·3	2611·3
2549·7 n.	2549·8		2549·75	2549·75
2485·3 n.	2485·7	**2485·6** st.	2485·53	2485·53 (auch Cu)
2479·9 n.	2479·4		2479·5	2479·5
2473·2 z. st.	2473·4	**2473·2** z. st.	2473·27	2473·27 (auch Cu)
2462·0 n.	**2462·0** n.		2462·0	2462·0
2438·0 st.	2438·0		2438·0	2438·0
2403·7 z. st. breit	2403·8		2403·75	2403·75
2400·0 z. st.	2399·9	**2400·1** st.	2400·0	2400·0 (auch Cu)

st. = stark.
s. st. = sehr stark.
z. st. = ziemlich stark.
n. = neblig.

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Tellur, beobachtet von Hartley und Adeney	Antimon, beobachtet von Hartley und Adeney	Kupfer, beobachtet von Hartley und Adeney	Mittelwerthe der beobachteten Wellenlängen	Rectificirte und adoptirte Wellenlängen λ = (Angstr. Scala)
2370·3 st.	**2370·0** st.	**2870·1** s. st.	2370·13	2369·5 (auch Cu)
2332·0 st.	2331·8 n.		2331·9	2331·21
2325·5 st.	2325·3 n.		2325·4	2324·64
2288·6 n., br.	**2388·8** z. st.		2288·7	2287·42
2280·6 n., z. st.	2280·8		2280·7	2279·32
2277·2 z. st., n.	2277·1	**2277·0** st.	2277·1	2275·92 (auch Cu)
2248·0 z. st.	**2248·0** st.	**2248·2** s. st.	2248·07	2246·63 (auch Cu)
2243·3 z. st.	**2243·5** st.	**2243·5** st.?	2243·43	2241·76 (a. Cu)?
2231·3 n.	2231·3	2231·2	2231·27	2229·73 (auch Cu)
2230·3 n.	2330·3	2230·0	2230·2	2228·53 (auch Cu)
2229·0 n.	2229·0	2229·1	2229·03	2227·43 (auch Cu)
2223·2 n., br.	2223·5		2223·35	2221·83
2216·0 n.[1]	2216·3 n.[1]	{2216·5 / 2215·8} 2216·15 Mitte	2216·15[1]	{2214·93 (auch Cu) / 2214·03 (auch Cu)}
2211·2 z. st. n.	2211·3	2211·3	2211·27	2209·93 (auch Cu)
2200·1 n.	2200·3	2200·3	2200·23	2200·23 (auch Cu)
2189·7 n. br.	2189·3	2189·6 n.	2189·53	2189·53 (auch Cu)
2179·2 z. st., n., br.	**2179·9** st. br.	**2179·0** z. st.	2179·07	2179·14 (auch Cu)
2159·7 n.	2159·4		2159·55	2159·71
2122·5 n.	2122·5	2122·1?	2122·37	2122·75 (auch Cu)
2110·5 n.	2110·4	2110·5	2110·47	2111·85 (auch Cu)
2050·8 n., br.	2050·5		2050·65	2053·59?[2]

br. = breit.

[1] Wahrscheinlich doppelt. Mitte des Paares.

[2] Aus den zwei letzten Zeilen von Tabelle I (siehe Nr. II) durch Extrapolirung abgeleitet.

Tabelle III. (Siehe Seite 801.)

Charakteristische Gruppe (I) übereinstimmender Strahlen des Tellur's und Antimons, eventuell auch des Kupfers.

Adoptirte Wellenlängen (siehe Tabelle II, 5. Colonne!) λ = Angst. Scala	Wasserspectrum (H_2O, H, *b*) $\frac{11}{10}\lambda = \lambda' =$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) $\frac{4}{5}\lambda' = \lambda'' =$ Angst Scala
2768·87 (auch Cu)	3045·76	(Huggins 3046·0)	3807·20
2702·53 (auch Cu)	2972·78	Report of the Brit. Ass. 1886 } 2972·8	3715·97
2700·33 (auch Cu)	2970·36	{ 2970·7 2970·0	3712·95
2613·7	2875·07	2875·1	3593·84
?2485·53 (auch Cu)	2734·08	2734·3	?3417·60
2438·0	2681·80	2681·8	3352·25
2403·75	2644·12	2644·2	3305·15

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Rectificirte und adoptirte Wellenlängen (siehe Tabelle II, 5. Colonne!) $\lambda =$ (Angst. Scala	Wasser-spectrum (H_2O, H, *b*) $\frac{11}{10}\lambda = \lambda' =$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda' = \lambda'' =$ Angst. Scala
2469·5 (auch Cu)	2606·45	[1] $\frac{H'}{2} = 2606·8$	3258·06
2279·32	2507·25	$\frac{H'}{2} = 2507·06$ 2506·8	3134·06
?2341·76 (auch Cu?)	2465·93	2565·9 $\frac{H'}{2} = 2465·75$	?3082·41
2229·73 (auch Cu)	2452·70	$\frac{H'}{2} = 2452·75$	3065·88
2227·43 (auch Cu)	2450·17	$\frac{H'}{2} = 2450·12$	3062 71
2221·83	2444·01	$\frac{H'}{2} = 2443·84$	3055·01
2214·93 (auch Cu) 2214·03 (auch Cu)	2436·42 2435·43	$\frac{H'}{2} = 2436·2$ 2435·9	3045·53 3044·25
2159·71	2375·68	2375·5	2969·60

[1] Das Symbol $\frac{H'}{2}$ bedeutet hier und in den folgenden Tabellen halbe Wellenlängen des sogenannnten zusammengesetzten Wasserstoffspectrums, von welchen sich nachweisen lässt, dass sie dem Wasserspectrum angehören. Dieselben müssen in solchen Fällen zu den Vergleichungen herangezogen werden, in welchen die entsprechenden Strahlen des Wasserdampfes zu schwach sind, um auf die photographische Platte zu wirken und messbare Linien zu erzeugen.

Tabelle IIIa. (Siehe Seite 801.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) λ'' = Angst. Scala (siehe Tab. III, 4. Colonne!)	Oxygen Virtuelle Strahlen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda''$ = Angst. Sc,	Wasserspectrum (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda''$ = Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3807·20	4271·48	3070·13	3070·0
3715·97	4169·13	2996·56	{ 2996·6 $\frac{H'}{2}$ = 2996·87
3712·95	4165·74	2994·12	$\frac{H'}{2}$ = 2994·21
3593·84	4032·11	2898·07	2898·1
3417·60?	3834·38	2755·95	
3352·25	3761·06	2703·25	$\frac{H'}{2}$ = 2703·13
3305·15	3708·21	2665·27	$\frac{H'}{2}$ = 2665·52
3258·06	3655·38	2627 30	2627·2
3134·06	3516·26	2527·31	$\frac{H'}{2}$ = 2527·11
3082·41?	3458.31?	2485·66?	2485·8
3065·88	3439·76	2472·32	{ $\frac{H'}{2}$ = 2472·10 2471·9
3062·71	3436·21	2469·77	2469·6
3055.01	3427 57	2463·56	$\frac{H'}{2}$ = 2463·97
{ 3045·53 3044·29	{ 3416·93 3415·54	{ 2455·92 2454·92	{ 2456·0 2454·7
2969·60	3331·74	2394·69	{ 2394·8 $\frac{H'}{2}$ = 2394·96

Tabelle IIIb. (Siehe Seite 801.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) $\lambda'' =$ Angst. Scala (siehe Tab. III, 4. Colonne!)	Oxygen Virtuelle Strahlen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda'' =$ Angst. Sc.	Wasserspectrum. (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda'' =$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3807·20	4517·01	2964·29	Report of the Brit. Ass. 1886 { 2964·5[1]
3715·97	4408·77	2893·26	{ 2893·5 $\frac{H'}{2}$ = 2893·1
3712·95	4405·19	2890·91	2890·8
3593·84	4263·87	2798·17	$\frac{H'}{2}$ = 2797·82
3417·60?	4054·78	2660·95	2660·9
3352·25	3977·24	2610·06	{ 2609·7 $\frac{H'}{2}$ = 2609·86
3305·15	3921·36	2573·39	2573·4
3258·06	3865·49	2536·73	2536·6
3134·06	3718·37	2440·18	2440·3
3082·41?	3657·09?	2399·97?	2399·4
3065·88	3637·48	2387·10	2387·0
3062·71	3633·72	2384·63	{ $\frac{H'}{2}$ = 2384·78 2384·3
3055·01	3624·59	2378·63	2378·6
{ 3045·53 3044·29	{ 3613·34 3611·87	{ 2371·25 2370·29	{ 2371·2 $\frac{H'}{2}$ = 2370·43
2969·60	3523·25	2312·13	$\frac{H'}{2}$ = 2312·17

[1] Doppelt. Die brechbarere Linie des Paares.

(Gruppe II.) **Tabelle IV.** (Siehe Seite 804.)

Adoptirte Wellenlängen (siehe Tab. II, 5. Colonne!) λ = Angst. Scala	Wasserspectrum beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *a*) $\frac{3}{2}\lambda = \lambda_1 =$ Angst. Scala	Wasserdampf berechnet (H_2O, H, *a*) $\frac{19}{30}\lambda_1 =$ Angst. Sc.	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
2613·7[1]	2613·5	3920·55	2483·0	$\frac{H'}{2}$ = 2483·06 2482·6
2611·3	2611·0	3916·95[2]	2480·73	2480·7
2549·75	$\frac{H'}{2}$ = 2549·5	3824·62	2422·26	2422·4
2479·5	2479·3	3719·25	2355·52	2355·5
2462·0	$\frac{H'}{2}$ = 2462·4	3693·0	2338·9	$\frac{H'}{2}$ = 2339·1

[1] Knoten- oder Verzweigungsstrahl dieser mit der I. Gruppe.

[2] Der Hydrogenstrahl 3916·9 als Strahl der Gruppe (H, *a*) ist mit Rücksicht auf den der Gruppe (H, *b*) zugehörigen benachbarten Hydrogenstrahl bei 3916·5 ungefähr (siehe Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums und des Kohlenstoffes, Wiener Berichte 1887, S. 61, Tafel Va, 3. Colonne!) besonders bemerkenswerth, indem er dem Strahle $\frac{3}{2} \times 3916{\cdot}95 = 5875{\cdot}42$ (ungefähr) des freien primären Elementes „*a*“ (des Coroniums) entspricht, während der letztere 3916·5 (ungefähr) mit dem Strahle $\frac{3}{2} \times 3916{\cdot}5 = 5874{\cdot}75$ (ungefähr) des primären Elementes „*b*“ dem eigentlichen Heliumstrahl correspondirt. Der Heliumstrahl $\odot D_3$ 5875 (ungefähr) ist also doppelt. Die eine minder brechbare Componente gehört dem freien Coronium „*a*“, die andere brechbarere dem **Helium**, das heisst dem primären Elemente „*b*“ in jener Condensationsform an, in welche es geräth, wenn sich das Hydrogen dissociirt und sich dabei zugleich im Verhältnisse 2 : 3 ausdehnt.

Solche Regionen der Sonnenatmosphäre (oder der Atmosphäre weisser Sterne), in welchen zeitweilig etwa nur die eine der beiden Componenten des Hydrogens vorkommt, werden hiernach nur die eine (entsprechende) der beiden Componenten des Strahles $\odot D_3$ emittiren.

(Zur Gruppe II.) **Tabelle IV a.** (Siehe Seite 804.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *a*) $\lambda_1 =$ siehe Tab. IV, 3. Colonne!	Wasser-spectrum, berechnet $\frac{3}{4}\lambda_1 =$ Angst. Scala	Wasser-spectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Wasser-spectrum, berechnet $\frac{56}{75}\lambda_1 =$ Angst. Sc.	Wasser-spectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3920·55	2940·41	2940·6 2940·3	2927·3	2927·6 2927·1
3916·95	2937·71	2937·8	2924·65	2924·8
3824·62	2868·47	$\frac{H'}{2} = 2868{\cdot}95$ 2868·3	2855·71	$\frac{H'}{2} = 2855{\cdot}91$ 2855·4
3719·25	2789·45	2789·8 (2789·1)	2777·04	2777·4 $\frac{H'}{2} = 2777{\cdot}02$
3693·0	2769·75	2770·0	2757·44	$\frac{H'}{2} = 2757{\cdot}16$ 2757·0

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni-Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Die Leitung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien dankt für die Betheilung mit akademischen Schriften.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit unter dem Titel: „Optische Untersuchung der Luftstrahlen“.

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Mach drei in Gemeinschaft mit Herrn Med. stud. L. Mach ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Weitere ballistisch-photographische Versuche“.
2. „Über longitudinale fortschreitende Wellen im Glase“.
3. „Über die Interferenz der Schallwellen von grosser Excursion“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine im Laboratorium von Prof. v. Nencki in Bern begonnene, in seinem Laboratorium vollendete Arbeit von Dr. Richard Kerry: „Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems“.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly übersendet eine Abhandlung aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Victor v. Zotta: „Über Zinksulfhydrat“.

Herr Prof. Dr. A. Wassmuth in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Über die bei der Torsion und Detorsion

von Metalldrähten auftretenden Temperaturänderungen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Darstellungen zahlentheoretischer Functionen durch trigonometrische Reihen", von Herrn Franz Rogel in Brünn.
2. „Bemerkungen über den integrirenden Factor bei gewöhnlichen Differentialgleichungen", von Herrn Camillo Körner in Linz.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Prof. K. Fuchs in Pressburg, betitelt: „Directe Ableitung einiger Capillaritätsfunctionen".

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien, überreicht den zweiten Theil der unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführten Untersuchung: „Über die Athembewegungen des Kehlkopfes".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen überreicht eine von ihm und Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Ontogenie und Phylogenie der Pflanzen auf paläontologischer Grundlage".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen vorläufigen ersten Bericht über die im Sommer d. J. ausgeführten erdmagnetischen Messungen in Budapest und Böhmen, welche einen Theil einer neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert I[er], Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht „l'Hirondelle". Fascicule I. Contribution à la Fauna Malacologique des Iles Açores. (Avec trois Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1889; 4°.

Über Zinksulfhydrat

von

Victor v. Zotta.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag
(Prof. Dr. Maly).

Gegen die Sulfhydrate der Alkalien verhalten sich die Metallsalze der Schwefelammoniumgruppe in der Regel so, dass unter Bildung eines Sulfidniederschlages Schwefelwasserstoff frei wird.

Abweichend davon nimmt Julius Thomsen[1] das Verhalten der Zinksalze an; er sagt, wenn Zinksulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsulfhydrat niedergeschlagen wird, ist die Zersetzung vollständig, der Niederschlag enthält die ganze Zinkmenge und sei wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Thomsen[2] hat dann auch die Wärmetönung dieser Processe untersucht, durch welche er seine Annahme begründet, indem er sagt: „Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Moleküle Schwefelwasserstoff geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat eine um 2160 *c* grössere Wärmetönung, als ein Molekül, was nur von der Bildung des Zinksulfhydrates herrühren kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840 *c*, ebenso wie sich Zinkoxydhydrat in Natriumhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst“.

Ich versuchte nun die Existenz des bisher nicht bekannten und nicht analysirten Zinksulfhydrates auf analytischem Wege darzuthun, indem ich an obige Beobachtung Thomsen's die Fällung von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat anknüpfte. Es zeigte sich, dass ein Zinksulfhydrat von der normalen Zusammen-

---

[1] Berichte d. chem. Gesellschaft 1878, S. 2044.

[2] Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III. Bd., S. 465.

setzung $Zn(HS)_2$, wenn überhaupt, jedenfalls nur ganz kurze Zeit bestehen kann, da erstens bei dieser Reaction Schwefelwasserstoff entweicht und anderseits der nun in der Flüssigkeit vorfindliche Niederschlag schon nach kurzer Zeit einen bedeutend geringeren Schwefelgehalt aufweist, als obigem Zinksulfhydrat zukommen würde.

Die Einzelnheiten über meine Versuche theile ich in Folgendem mit:

Zunächst wurde festgestellt, dass beim Mischen von Zinksulfatlösung mit Natriumsulfhydrat eine ansehnliche Menge Schwefelwasserstoff frei wird. Zu diesem Behufe wurde die Zinksulfatlösung ungefähr in der Verdünnung, wie sie Thomsen anwendete, d. i. 1 : 30, genommen und mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat in der gleichen Verdünnung zusammengebracht; dabei entwickelte sich sofort Schwefelwasserstoff, der nach einigem Stehen zum Theil entwich. Die Menge desselben wurde annähernd dadurch festgestellt, dass ich das ganze Gemisch (Flüssigkeit und Niederschlag) mit Bromwasser oxydirte, die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid fällte und den schwefelsauren Baryt wog. Dieser schwefelsaure Baryt wurde, selbstverständlich nach Abzug des Theiles, der dem vorhandenen Zinksulfat entsprach, verglichen mit dem Schwefelgehalte einer der angewandten gleichen Menge Natriumsulfhydratlösung. Die Differenz musste dem als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefel entsprechen. Zwei solche Parallelversuche ergaben, dass von dem Schwefel der Natriumsulfhydratlösung ungefähr 20% beim Mischen mit der äquivalenten Zinksulfatmenge entwichen waren; wegen Absorbtion des Schwefelwasserstoffes wird diese Menge noch grösser zu setzen sein, jedenfalls aber ergibt sich daraus, dass der entstandene Niederschlag nicht $Zn(SH)_2$ sein kann.

Anderseits wurde in ähnlicher Weise durch Oxydation mit Bromwasser das Verhältniss von Zink und Schwefel in dem Niederschlage festgestellt, welcher beim Mischen von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat entsteht, ohne dass der Niederschlag früher abfiltrirt, getrocknet oder sonst mit ihm etwas vorgenommen worden wäre. Nachdem die Lösung von 1 Molekül Zinksulfat mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat gemischt war, die Mischung betrug 60 cm^3, hob man nach einigem Stehen von der klaren

Lösung, die frei von Zink war, einen Theil, z. B. 20 cm^3, ab und bestimmte dessen Schwefelgehalt durch Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Chlorbaryum. Anderseits wurde in dem 40 cm^3 betragenden Reste der Flüssigkeit, welche den suspendirten Niederschlag enthielt, gleichfalls durch Oxydiren der Schwefelgehalt bestimmt. Der Schwefelgehalt des Niederschlages musste somit der Differenz zwischen dem Schwefelgehalte des ganzen erwähnten Restes und jenem eines gleich grossen abgehobenen Theiles der Flüssigkeit entsprechen, wobei natürlich durch Nichtberücksichtigung des Volumens ein kleiner Fehler mit unterlief.

Es sind drei solcher Bestimmungen ausgeführt worden:

a) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0·293 *g* $BaSO_4$, der 40 cm^3 betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·644 *g* $BaSO_4$, somit entsprechen dem Niederschlage 1·058 *g* $BaSO_4$. Zink und Schwefel sind daher im Verhältnisse von 1 : 1·31 Atomen vorhanden.

$$Zn:S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot058}{233} = 1:1\cdot31.$$

b) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.313 *g* $BaSO_4$, der 40 cm^3 betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·665 *g* $BaSO_4$; es entsprechen somit dem Niederschlage 1·031 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·28.

$$Zn:S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot031}{233} = 1:1\cdot28.$$

c) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0·325 *g* $BaSO_4$, der Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·745 *g* $BaSO_4$. Dem Niederschlage entsprechen somit 1·095 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·35.

$$Zn:S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot095}{233} = 1:1\cdot35.$$

Im Mittel enthält daher der beim Mischen von Zinksulfat und Natriumsulfhydrat entstehende Niederschlag 1 Atom Zink auf 1·31 Atome Schwefel oder

3 Atome Zink auf 4 Atome Schwefel; derselbe ist entweder als ein (basisches) Zinksulfhydrat von der Formel:

$$Zn_3H_2S_4$$

aufzufassen oder als eine Verbindung von normalem Zinksulfhydrat mit Zinksulfid: $Zn(SH)_2 + 2ZnS$. Ein normales Sulfhydrat bildet sich auf die angegebene Weise nicht.

Aber auch die analysirte Verbindung ist verhältnissmässig wenig beständig; sie ist es nur innerhalb der noch theilweise mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, wie sich daraus ergibt, dass, obwohl die obigen Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten nach der Bildung des Niederschlages gemacht worden sind, doch immer das gleiche atomistische Verhältniss gefunden wurde. Sie ist aber nicht mehr beständig und existenzfähig gegenüber reinem Wasser; denn wird der Niederschlag des basischen Sulfhydrates filtrirt und am Filter gewaschen, bis das Waschwasser keine deutliche Reaction auf Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff mehr gibt, so ist er schon völlig zersetzt, denn ein so ausgewaschener Niederschlag enthielt nach der Oxydation mit Bromwasser Zink und Schwefel im Atomverhältnisse von 1 : 1·01, war somit bereits reines Zinksulfid.

In der oben citirten Abhandlung theilt ferner Thomsen noch die folgende wichtige Beobachtung mit: „Wenn eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Äquivalent[1] einer Lösung von Natriumsulfhydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit“ und weiter: „das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat ist demnach ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat“.

Bei der Wiederholung dieses Versuches, bei welchem dieselbe Concentration der Lösungen angewendet wurde, wie vorher angegeben ist, wurde die Richtigkeit der Behauptung Thomsen's constatirt, aber beobachtet, dass dabei ebenfalls Schwefelwasserstoff frei wird, und zwar betrug der Verlust durch Ver-

---

[1] Also auf 1 Molekül $ZnSO_4$ 4 Moleküle NaSH.

flüchtigung bei gewöhnlicher Temperatur wieder ungefähr 20% vom vorhandenen Schwefel.

Bei grösserer Verdünnung erhält man eine opalisirende Lösung auch nach Zusatz von weniger als 4 Molekülen Natriumsulfhydrat. Ich habe gefunden, dass sich der nach Zusatz von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat erhaltene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantation getrennt, in Wasser aufgerührt schon in einer sehr kleinen Menge, etwa dem zehnten Theile von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat auflöst. Schwaches Erwärmen befördert die Lösung.

Eine solche Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Viel weniger beständig ist sie, wenn sie durch Zusatz von 4 Molekülen Natriumsulfhydrat bereitet worden ist; dann setzt sich bei kurzem Kochen Zinksulfid ab. Sie wird auch durch Säuren, Alkalien und durch Salze, z. B. essigsaures Natron, gefällt. Selbst überschüssiges Natriumsulfhydrat bewirkt darin eine Fällung; dies macht erklärlich, warum in einer nur wenig überschüssiges Ätznatron enthaltenden alkalischen Zinkoxydlösung der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag, eine entsprechende Verdünnung vorausgesetzt, bei weiterem Einleiten verschwindet, während dies bei grösserem Überschusse der Lauge nicht der Fall ist.

Die genannte Lösung zersetzt sich ferner nicht bloss beim Kochen, sondern schon von selbst in kurzer Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages, wobei die überstehende Flüssigkeit fast frei von Zink wird. Bei grösserer Verdünnung hält sie sich länger unzersetzt.

Der durch freiwillige Zersetzung entstandene Niederschlag wurde analysirt und dabei vorgegangen wie bei den früheren Analysen.

a) 20 *cm*³ der abgehobenen Lösung (es wurden 40 *cm*³ abgehoben) gaben 0·74 *g* $BaSO_4$, der 20 *cm*³ betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·8 *g* $BaSO_4$; dem Niederschlage entsprechen somit 1·06 *g* $BaSO_4$. Das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist demnach wie 1 : 1·30.

b) 20 *cm*³ der abgehobenen Lösung gaben 0·89 *g* $BaSO_4$, der Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, 20 *cm*³, betragend

1·918 *g* $BaSO_4$, dem Niederschlage entsprechen demnach 1·028 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·27.

Demnach waren auf 1 Atom Zink im Mittel 1·28 Atome Schwefel enthalten, der Niederschlag hatte also dieselbe Zusammensetzung und scheint identisch zu sein mit dem früher analysirten Zinksulfhydrat.

Durch diese Analyse, welche mit einem Material erhalten wurde, das unter ganz anderen Verhältnissen bereitet war, als der früher analysirte Körper, gewinnt die Annahme, dass man es mit einem Körper von constanter Zusammensetzung zu thun hat, an Wahrscheinlichkeit. In beiden Fällen stimmte durch das Verhältniss von Zink zu Schwefel die Analyse zur Formel $Zn_3H_2S_4$.

Endlich wurde auch der durch Aussalzen entstehende Niederschlag untersucht, zu welchem Behufe zu der mehrfach erwähnten Lösung Natriumacetat gefügt, der Niederschlag filtrirt und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen wurde. Er löste sich dann, vom Filter genommen im Wasser zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit auf, welche mit Bromwasser oxydirt und auf ihr Verhältniss von Zink zu Schwefel untersucht wurde. Es ergaben sich auf 65 Theile Zink 32·8 Theile Schwefel, wonach der Körper die Zusammensetzung des Zinksulfids hatte. Die Lösung in Wasser ist als colloidale Lösung von Schwefelzink zu betrachten.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft V — VII (Mai — Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Herr Geh. Regierungsrath Dr. August Wilhelm v. Hofmann in Berlin dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede dieser Classe.

Die Direction der Naturforschenden Gesellschaft zu Emden (Provinz Hannover) ladet die Mitglieder der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zur Jubelfeier des fünfundsiebenzigjährigen Bestandes dieser Gesellschaft ein, welche am 29. December d. J. stattfinden wird.

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreichte eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Rudolph Jahoda: „Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Br. Lachowicz, Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg: „Über die saure Restenergie anorganischer Salze."

Hierauf folgten die Mitglieder der Classe einer Einladung des Herrn Wangemann zu seinem Vortrage über den Phonograph von Edison, welcher zu diesem Zwecke im grünen Saale des Akademiegebäudes aufgestellt worden war.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Hofmann, Aug. Wilh. v., Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde. Gesammelte Gedächtnissreden. (Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut). 3 Bände. Braunschweig, 1888; 8°.

Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben

von

Rudolf Jahoda.
Assistent an der k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Das Orthonitrobenzylchlorid liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, nicht wie man erwarten sollte, das entsprechende Amidoproduct, sondern wie Lellmann und Stickel [1]) gefunden haben, das Orthobenzylenimid. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt sollte Dr. v. Seutter die Wirkungsweise anderer Reductionsmittel studiren. Da aber der genannte Herr das Laboratorium nach den ersten Versuchen verliess, übernahm ich die Durchführung der Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente mir einOrthonitrobenzylchlorid, das den Farbenwerken in Höchst entstammte, und das nach einmaligem Umkrystallisiren ganz weiss erhalten wurde und den richtigen Schmelzpunkt von 49° zeigte.

Dasselbe wurde in Partien zu 10 *g* in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt, und Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet, die auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach ungefähr halbstündiger Einwirkung schied sich ziemlich viel eines gelblich weissen grosskrystallinischen Niederschlages aus. Bei lang andauernder Einwirkung wird die Lösung tief roth. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit den späteren Ausscheidungen vereinigt; dann aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt.

1 Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1611.

Bei langsamer Ausscheidung bilden sich grosse blättrige, federartig zusammengesetzte Krystalle. Das Umkrystallisiren wurde sehr oft vorgenommen, bis der Schmelzpunkt constant bei 124° blieb. Es sei vorgreifend schon erwähnt, dass diese Verbindung als Orthonitrobenzylsulfid anzusprechen ist.

Bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff schied sich auch Schwefel aus. Beim Umkrystallisiren wurde noch ein schwefelhaltiger Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt um 100° liegt; die Quantität in der er auftrat, war für eine genaue Untersuchung unzureichend.

Nach dem starken Einengen der Mutterlaugen scheiden sich wieder Krystalle aus, die ein von dem Sulfid ganz verschiedenes Aussehen zeigten; sie waren bernsteingelb. Beim Eindampfen schon konnte man einen lauchartigen, höchst widerlichen Geruch wahrnehmen, der alle Schleimhäute auf das heftigste reizt; dieser Geruch ist auch den Krystallen eigenthümlich, und diese verursachen auch, auf die Haut gebracht, einen heftigen brennenden Schmerz. Es zeigte sich bei einem späteren Versuch, dass diese Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser, zur Entfernung alles Chlorammoniums und Trocknen zwischen Fliesspapier zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 47°; er stellt das Orthonitrobenzyldisulfid vor, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

Die Verbrennungsanalysen dieser schwefelhaltigen Körper wurden sämmtlich mit Anwenduug der von Blau [1] angegebenen Modification ausgeführt, die sich für diese Substanzen als besonders vortheilhaft erwies, gegenüber der gewöhnlichen, und der Kopfer'schen Methode. Zur Schwefelbestimmung erwies es sich vortheilhaft mit Soda und Salpeter zu schmelzen, und zwar wurde das Gemenge in einen Platintiegel gefüllt, und dieser umgekehrt in einen grösseren gestellt, was schon früher von Piria für die Halogenbestimmung angegeben wurde.

Orthonitrobenzylsulfid.

Weisse Krystallblättchen mit einem Stich ins Gelbe oft von beträchtlicher Grösse. In Wasser vollständig unlöslich, in kaltem

---

[1] Monatshefte für Chemie. Mai 1889.

Alkohol sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Aus Benzol scheidet sich das Sulfid in besonders schönen, zuweilen ziemlich grossen Krystallen aus, die in der Farbe den Schwefelkrystallen gleichen.

Es schmilzt scharf bei 124°. Die Analysen, sowie die weiter unten beschriebenen Reactionen sprechen zweifellos für folgende Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right. \\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right. \end{matrix} \Big\rangle S$$

I. 0·1643 *g* Substanz gaben 0·3334 *g* Kohlensäure, 0·0624 *g* Wasser.

II. 0·1995 *g* „ „ 0·4048 *g* „ 0·0793 *g* Wasser.

III. 0·1863 *g* „ „ 0·3763 *g* „ 0·0676 *g* Wasser.

IV. 0·2645 *g* Substanz brauchten 9 *cm*³ Schwefelsäure, vom Titer 1 *cm*³ = 0·01054 *g* Soda (Kjeldahl).

V. 0·3073 *g* Substanz gaben 0·2323 *g* schwefelsaures Barium.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)S$
	I	II	III	IV	V	
C	55·33	55·33	55·08	—	—	55·26
H	4·22	4·41	4·03	—	—	3·94
N	—	—	—	9·47	—	9·21
S	—	—	—	—	10·38	10·52

Die Entschwefelungsversuche mit metallischem Quecksilber, sowie mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kali blieben resultatlos.

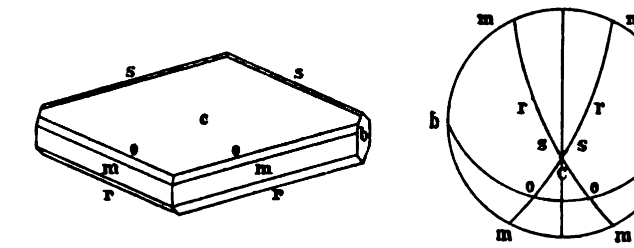
Herr Dr. Josef Gränzer hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle des Orthonitrobenzylsulfids zu messen, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Er berichtet hierüber Folgendes:

„Die nach der Endfläche tafelförmig entwickelten Krystalle mit rhombischem Umriss erweisen sich als monoklin. Die

Diagonalen dieser Tafeln haben die Maximalgrösse von 6 und 3 *mm*. $\beta = 60° 34'$, Axenverhältniss $a : b : c = 0 \cdot 53623 : 1 : 1 \cdot 04866$. Eine Vorstellung von der Ausbildung der Krystalle gibt Fig. 1, ihre sphärische Projection Fig. 2.

Fig. 1. Fig. 2.



Folgende Formen gelangten zur Beobachtung:

$c = (001) = o P$	$o = (111) = - P$
$b = (010) = \infty P \infty$	$r = (\bar{3}37) = \frac{3}{7} P$
$m = (110) = \infty P$	$s = (\bar{17}.17.1) = \frac{1}{17} P.$

c als die grösste Fläche erscheint gewöhnlich glatt oder parallel der Kante mit dem Prisma gerieft, öfter wurden Vicinalflächen bemerkt. Das Klinopinakoid *b* ist, wenn überhaupt vorhanden, recht klein, daher zur Messung wenig geeignet.

Abgesehen von *c* zeigt das aufrechte Prisma *m* die grössten Flächen, die aber noch immer verhältnissmässig schmal bleiben, wesshalb der Prismenwinkel nicht sehr gut messbar ist; an manchen Krystallen sind die Prismenflächen fast ausschliesslich die seitlichen Begrenzungselemente der Tafeln und erscheinen nicht selten infolge voraneilenden Flächenwachsthums mehr oder weniger gekrümmt. Die als Grundpyramide angenommene Fläche *o* ist recht glatt, bildet eine schmale Abstumpfung der Kante *m c*, welch letzterer Umstand sich bei der Messung der Zone *m c*,

der einzig gut messbaren, durch stark in die Länge gezogene Reflexe in unliebsamer Weise bemerkbar macht. Die Pyramide *r* ist schmal und gewöhnlich rauh, daher der Winkel ungenau, noch ungenauer jener für *s*, da sie oft nur eine Schimmermessung gestattet.

Inwiefern Messung und Rechnung zusammen stimmt, möge aus folgender Zusammenstellung entnommen werden; die drei zuerst angeführten Winkel wurden der Berechnung von β und des Axenverhältnisses zugrunde gelegt.

Winkel		Gemessen	Grenzwerthe	Gerechnet
c : *o*	001 · 111	44°59′	44°47′ — 45° 9½′	—
m : *o*	110 : 111	18°34½′	18°12½′— 18°44′	—
m : *m*	110 : 1$\bar{1}$0	50° 4′	49°59′ — 50°10½′	—
c : *m′*	001 : $\bar{1}\bar{1}$0	116°24½′	116°22½′—116°57′	116°26½′
c : *r*	001 : $\bar{3}$37	56° 1′	54°57′ — 57°49′	55°40′
c : *s*	001 : $\bar{1}\bar{7}$.17.1	7°	5°46′ — 8°50½′	6°56′
m · *b*	110 : 010	64°59′	64°52′ — 65° 1′	64°58′
o : *o*	111 : 1$\bar{1}$1	39° 1′	38°58′ — 39° 2½′	40°56′
o : *b*	111 : 010	70°29½′	70°24′ — 70°34′	69°32′

Erwähnenswert ist eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach dem aufrechten Prisma $m = (110)$; die Krystalle zeigen nämlich infolge mechanischen Eingriffes ein Zerspringen parallel der Kante $m : c$ und als Winkel der dadurch entstandenen Absonderungsfläche mit *c* wurde 115° 19′ gemessen, was offenbar dem Winkel $c\,m' = 001 : \bar{1}\bar{1}0 = 116°\ 26^1/_2{}'$ entspricht.

Mit dem monoklinen Systeme stimmt das optische Verhalten volkommen überein. Im parallel-polarisirtem Lichte zeigen die Krystalle Verdunkelung nach den Diagonalen der rhombischen Endfläche *c*, also gerade Auslöschung. Im Konoskope zeigen dünne Tafeln ein prächtiges Interferenzbild zweiaxiger Körper mit nach vorn geneigter Mittellinie. Die Axenebene ist normalsymmetrisch, der optische Charakter negativ, die Dispersion ungemein stark, und zwar $\rho < v$, da die Hyperbeln innen sehr schön blau, aussen roth-orange gesäumt sind.

Kleine Täfelchen wurden mit dem Adam-Schneider'schen Apparate [1] untersucht; der Axenwinkel für Roth (unter Anwendung rothen Glases) wurde als Mittel aus fünf Ablesungen zu 32° 5′, jener für Blau (blaues Glas) zu 40° 21′ bestimmt; Differenz somit 8° 16′. Die Schiefe der Mittellinie *a* gegen die Basis wurde bei rothem Glase mit 9° 40′, bei blauem Glase mit 10° 10′ gefunden, Differenz 30′; die Dispersion ist also horizontal, wie es erforderlich ist."

Reduction.

5 *g* Orthonitrobenzylsulfid wurden mit überschüssigem Zinn und Salzsäure bis zum Kochen erhitzt; es ist wesentlich, dass die Flüssigkeit lebhaft siedet, weil nur dann die Reduction gut von statten geht, ebenso empfiehlt es sich, dieselbe in kleinen Partien vorzunehmen. Die Reduction ist vollendet, wenn alles Sulfid in Lösung gegangen ist. Vom überschüssigen Zinn filtrirt, scheiden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen weisse Krystalle ab. Sie schienen ganz rein, wurden daher filtrirt, bei 100° getrocknet und verbrannt. Die Analyse zeigte, dass kein Zinndoppelsalz hier vorliegt, sondern das Chlorhydrat des Reductionsproductes in ziemlich reinem Zustande. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt und eingeengt; es scheiden sich sternförmig gruppirte gelb gefärbte Krystalle aus, die aber noch deutlich sichtbar durch Schwefelzinn verunreinigt waren. Sie wurden daher wieder in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und hierauf das Salz mit Kali zerlegt; die entstehende weisse Fällung geht beim Schütteln leicht in Äther über. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von wenig Salzsäure abdestillirt. Ein lichtgelber flockiger Niederschlag bleibt zurück, er wurde in Alkohol gelöst, und filtrirt. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle stellen das Chlorhydrat einer Base vor, welche folgendermassen constituirt ist.

Orthoamidobenzylsulfid.

$$\begin{array}{ll} C_6H_4 & \begin{array}{l} NH_2 \\ CH_2 \end{array} \\ C_6H_4 & \begin{array}{l} CH_6 \\ NH_2 \end{array} \end{array} \!\!\! > S.$$

[1] Tschermaks M. P. M. II. Bd. p. 430.

Wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak zerlegt, so entsteht zuerst eine weisse Emulsion und es lassen sich selbst unter dem Mikroskop nur feine Tröpfchen wahrnehmen; nach längerem Stehen setzen sich dagegen am Boden feine lange Nadeln ab. Sie sind gelb mit einem Stich ins Braune, seidenartig glänzend. Der Schmelzpunkt liegt bei 70°; in Alkohol und Äther leicht löslich, nur im ganz reinen Zustande unverändert haltbar.

Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0·1754 *g* Substanz gaben 0·4419 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2S$
C	68·70	68·85
H	6·35	6·55

Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat wurde, wie schon oben erwähnt, dargestellt; bildet aus verdünntem Alkohol rubinrothe Krystalle. Diese enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie bei 100° verlieren, wobei sie die rothe Farbe einbüssen und nur mehr lichtrosa gefärbt erscheinen. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

I. 0·1263 *g* Substanz gaben 0·0132 *g* Wasser,
II. 0·1826 *g* „ „ 0·3214 *g* Kohlensäure und 0·1016 *g* Wasser.
III. 0·2813 *g* „ „ 0·1710 *g* schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_7H_8NHCl)_2S+2H_2O$
	I	II	III	
H_2O	10·45	—	—	10·20
C	—	48·01	—	47·56
H	—	6·24	—	6·23
S	—	—	8·35	9·06

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0·1378 *g* Substanz gaben 0·2670 *g* CO_2 und 0·0739 *g* H_2O.
II. 0·2147 *g* „ „ 0·4164 *g* „ „ 0·1020 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_8NHCl)_2S$
	I.	II.	
C	52·84	52·88	52·99
H	5·95	5·27	5·68

Aus der Lösung des Chlorhydrates fällt Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz.

0·3151 *g* Substanz gaben 0·2950 *g* Kohlensäure und 0·0700 *g* Wasser und 0·0934 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet
C	25·53	25·72
H	2·47	2·75
Pt	29·51	29·71

Oxydation.

Das Sulfid wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 mehrere Stunden hindurch am Wasserbade erwärmt; ein Theil ging in Lösung, ein grösserer jedoch blieb, auf der Flüssigkeit schwimmend, unangegriffen. Die Salpetersäure wurde mit kohlensaurem Natron abgesättigt, hierauf mit Äther ein weisser Körper entzogen, der den Schmelzpunkt 162° zeigte und sich als das Sulfoxyd erwies. Besser geht die Oxydation vor sich, wenn man mit concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, oder auch bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lange stehen lässt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein lichtgelber flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein lockeres Pulver, bei 164° schmelzend, vorstellt. Beim Stehenlassen mit Salpetersäure scheiden sich oft ausgezeichnet ausgebildete Krystalle aus, von der Grösse mehrerer Centimeter; an der Luft geben dieselben Salpetersäure ab und werden trübe. Es liegt somit zweifellos die Verbindung

$(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO, HNO_3$ vor. Das erhellt auch noch daraus, dass die Verbindung beim Erwärmen braune Dämpfe entwickelt, und den Schmelzpunkt des Sulfoxyds zeigt.

Das Oxyd lässt sich auch leicht darstellen, wenn man das Sulfid in Eisessig löst, und mit etwas mehr als der berechneten Menge übermangansaueren Kalis oxydirt. Vom Braunstein filtrirt, wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, es scheidet sich das Sulfoxyd in Form weisser wolliger Flocken aus. Mit Wasser gut gewaschen, zeigt es den Schmelzpunkt 163°. Das Filtrat mit Kali neutralisirt, gibt an Äther noch erhebliche Mengen von Sulfoxyd ab; ebenso empfiehlt es sich, den Braunstein mit Alkohol zu extrahiren. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich.

I. 0·1963 *g* Substanz gaben 0·3819 *g* CO_2 und 0·0642 *g* H_2O
II. 0·2030 *g* „ „ 0·3898 *g* „ „ 0·0752 *g* „ .

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO$
C	53·05	52·36	52·50
H	3·63	4·11	3·75

Bei dreistündiger Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das Sulfid oder Sulfoxyd im geschlossenen Rohr bei 150°; oder auch bei der Einwirkung von viel überschüssigem Kaliumpermanganat auf das Sulfid in Eisessigsäurelösung, und nachheriger Behandlung wie oben, bildet sich das Sulfon, als feine weisse, seidenglänzende Krystallnädelchen, die den Schmelzpunkt um 200° zeigen.

0·1044 *g* Substanz gaben 0·1900 *g* CO_2 und 0·0355 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO_2$
C	49·63	50·00
H	3·78	3·58

Es wäre sehr interessant gewesen, auch die Halogenalkyladditionsverbindung herzustellen, oder auch Brom an das Sulfid zu addiren, was mir aber unter keinen Umständen gelingen

wollte, obwohl ich die Versuchsbedingungen mehrfach modificirte. Bei der Behandlung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 130° entstand ausschliesslich eine schwarze harzige Substanz bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich unverändertes Sulfid.

Disulfid.

Das Disulfid ist in warmem Alkohol leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten als sehr voluminöse, dem coagulirten Eiweiss ähnliche, formlose Masse aus, beim Trocknen schrumpft sie sehr zusammen.

Beim langsamen Abdunsten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus. Das Disulfid besitzt einen sehr heftigen reizenden Geruch; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 47°.

Die Möglichkeit, dass in dieser Substanz das Sulfhydrat vorliege, da doch die Analyse darüber nicht Aufschluss zu geben vormag, ist ausgeschlossen: erstens weil sie auf Quecksilberoxyd nicht einwirkt, dann auch, weil sie in Alkali unlöslich, und schliesslich fehlt ihr auch die allen Mercaptanen eigenthümliche Fähigkeit, mit Metallsalzen charakteristische Fällungen zu geben.

I. 0·1977 *g* Substanz gaben 0·3632 *g* CO_2 und 0·0758 *g* H_2O
II. 0·1983 *g* „ „ 0·3600 *g* „ „ 0·0695 *g* „ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S_2$
	I	II	
C.....	50·09	49·50	50·00
H.....	4·24	3·90	3·57

Das Disulfid gibt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Sulfhydrat, das sich durch seinen widerlichen Geruch kenntlich machte, und auch mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gab.

Quecksilberchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung des Disulfids einen weissen Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt.

Über die saure Restenergie anorganischer Salze

von

Dr. Br. Lachowicz,

Privatdocent an der k. k. Universität Lemberg.

Im Anschlusse an die frühere Abhandlung über obigen Gegenstand,[1] sowie an die Abhandlung über die Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Salzen,[2] erlaube ich mir die dort angedeuteten Verbindungen, deren Bildung und Zusammensetzung einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der chemischen Natur dieser Verbindungen im Allgemeinen, der Metallsalze im Besonderen liefern soll, näher zu beschreiben.

Wie ich schon früher nachweisen konnte, zeigen die Salze der schweren Metalle den organischen Basen gegenüber ein verschiedenes Verbindungsvermögen. Diese verschiedene Eigenschaft der Metallsalze wurde durch eine Tabelle illustrirt, worin eine Reihe derselben mit steigender Verbindungsfähigkeit aufgestellt wurde. Die ungleiche Verbindungsfähigkeit wurde auf einfachem chemischem Wege geprüft und namentlich, es wurden die organischen Basen, eine nach der anderen, in einer Benzol- oder Ätherlösung, der Einwirkung wässeriger Lösungen verschiedener Metallsalze ausgesetzt und aus der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit welcher die Basen aus der betreffenden Lösung ausgezogen wurden, ihre Verbindungsfähigkeit abgeleitet. Es ist leicht einzusehen, dass diese Beurtheilung nicht immer zu richtigen Schlüssen führen kann, weshalb nur solche Salze und Basen zusammengestellt wurden, deren Unterschiede im gegenseitigen Verhalten keinen Zweifel übrig liessen. Es zeigte sich

---

1 Journal für praktische Chemie, [2], 39, 99.

2 Monatshefte für Chemie, 9, 510.

ferner, dass die Verbindungsfähigkeit im innigen Zusammenhange mit der Bildungswärme der betreffenden Metallsalze steht.

An das oben Angeführte schloss sich nun die Aufgabe an, die Qualität der sich bildenden Niederschläge, beziehungsweise Verbindungen zu untersuchen. Auf Grund des bis jetzt untersuchten Materials konnte vorhergesehen werden, dass die Metallsalze sich in verschiedenem Verhältnisse mit organischen Basen verbinden können und die Voruntersuchung bewies wirklich die Thatsache, dass die durch die Basen erzeugten Niederschläge sehr oft Gemische von mehreren Verbindungen darstellen. Es wurde daher Sorge getragen, die Bedingungen zu erforschen, bei welchen einheitliche Körper entstehen, um womöglich viele Verbindungsformen der betreffenden Salze und Basen zu erhalten. Im Nachfolgenden wurden nun die diesbezüglichen Daten zusammengestellt, wobei noch bemerkt werden muss, dass es sich bei der Untersuchung mehr um das gegenseitige Verbindungsverhältniss der Basen und Salze, als um die Eigenschaften fertiger Verbindungen handelte.

Salpetersaures Silberoxyd

besitzt unter allen untersuchten Salzen die grösste Verbindungsfähigkeit mit organischen Basen; seine Verbindungskraft übersteigt die Kraft, mit welcher auch die schwächsten der untersuchten Basen in Benzol- oder Ätherlösung zurückgehalten werden. Es wurden Verbindungen und Niederschläge mit nachstehenden Basen untersucht.

Piperidin zu einer wässerigen, selbst stark verdünnten Lösung von Silbernitrat zugesetzt, erzeugt sogleich einen grauen amorphen Niederschlag, welcher weder in Wasser, noch in Alkohol löslich ist. Derselbe, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

0·2545 *g* Substanz, in einem Porzellantiegel geglüht, liessen 0·2369 *g* Ag zurück; dem entsprechen:

	Gefunden	Berechnet für Ag_2O
Ag...	92·71	93·10% .

Pyridin erzeugt in nicht zu stark concentrirten wässerigen Lösungen von Silbernitrat keinen Niederschlag. Es unterscheidet sich in dieser Beziehung das Pyridin und seine Homologen von Piperidin und Chinolin, welche das Silbersalz sogleich niederschlagen. Pyridin verbindet sich jedoch mit Silbernitrat zu äusserst löslichen Verbindungen, von denen Jörgensen[1] zwei dargestellt hatte und namentlich:

$$(C_5H_5N)_2 . AgNO_3,$$
$$(C_5H_5N)_3 . AgNO_3.$$

Chinolin, mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat zusammengeschüttelt, bewirkt sogleich einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus wässerigem Alkohol krystallisiren farblose Nadeln, die lufttrocken analysirt wurden.

Die Base (*B*) wurde im freien Zustande gewogen;[2] Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_2 . AgNO_3$
Ag....	25·44	25·23%
(*B*) ...	60·9	60·2.

Die Formel $(C_9H_7N) . AgNO_3$ verlangt 43·2% (*B*).

---

1 Journal für praktische Chemie, [2] 27, 478; 33, 491.

2 Zur Ermittlung des Procentgehaltes der Base wurden viele Verbindungen vermittelst concentrirter Natronlauge zersetzt und die Base mit Äther ausgezogen, wonach derselbe aus kleinem abgewogenem Kölbchen abdestillirt wurde. Nach dem Trocknen wurde die Base als solche gewogen oder in eine Platinchloridverbindung umgewandelt. Die in Wasser löslichen oder mehr flüchtigen Basen wurden als Platinchloridverbindungen, gewöhnlich nach vorherigem Ausfällen des Metalles, ausgeschieden. In Verbindungen mit $CuCl_2$, $HgCl_2$ konnte die Base als saure Platinchloridverbindung mittelst Äther von $CuCl_2$ oder $HgCl_2$ getrennt werden. Die auf die erste, bequemlichste Art erhaltenen Zahlen waren zwar nicht von gewünschter Genauigkeit, es konnte jedoch in Betreff der Anzahl der Moleküle der Base kein Zweifel übrigbleiben. Alle Verbindungen wurden bei 100° oder 110° getrocknet, um den Krystallwassergehalt zu ermitteln. Zur Analyse wurden meistentheils die lufttrockenen genommen.

Dieselbe Verbindung wurde auch von Hoogewerf[1] dargestellt. Versuche, um andere Verbindungsformen zu erhalten, führten zu keinem definitiven Resultate.

Anilin verbindet sich mit Silbernitrat in wässeriger Lösung zu einem öligen Körper, welcher sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Mit Wasser gekocht zersetzt er sich. Die Verbindung konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

o-Toluidin bewirkt, mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat geschüttelt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol gekocht, wird ein Theil zersetzt, indem sich das graue Silberoxyd ausscheidet und die Base zu einem violettrothen Farbstoff oxydirt wird.

a) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Alkohol rasch umkrystallisirt, so scheiden sich beinahe farblose Nadeln aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

Die Base wurde im freien Zustande, das Silber als AgCl gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7.NH_2)_5.AgNO_3$
Ag....	15·39	15·31%
(*B*) ...	76·18	75·88.

b) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Wasser rasch umkrystallisirt, so werden mehr oder weniger violett gefärbte Nadeln erhalten, je nachdem sich mehr oder weniger des ursprünglichen Körpers zersetzt hatte. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

Die Base wurde in freiem Zustande, das Silber als AgCl und Ag gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_7.NH_2)_4.AgNO_3$
	I	II	
Ag....	18·62	18·55	18·06%
(*B*) ...	72·2	—	71·5.

---

[1] Ber., XIII, 1640.

Der gefundene Mehrgehalt an Silber lässt sich durch die immer stattfindende, wenn auch geringe Zersetzung erklären. Die unter *b)* erhaltenen Krystalle, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, zeigten eine noch viel grössere Zersetzung: 0·2000 *g* Substanz, in einem Porcellantiegel geglüht, liessen 0·0394 *g* Ag zurück, woraus sich 19·70% Ag berechnet.

p-Toluidin in Alkohol aufgelöst erzeugt in einer wässerigen Lösung von Silbernitrat sogleich einen weissen, krystallinischen, in Wasser und in Alkohol löslichen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren wird diese Verbindung viel schneller zersetzt als die aus *o*-Toluidin. Selbst bei grosser Vorsicht konnten nur dunkelbraunrothe Nadeln erhalten werden. Aus dem Grunde führte auch die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten lufttrockenen Substanz zu keiner bestimmten Formel. Es wurden nämlich 25·88% Ag gefunden, während $(C_7H_7.NH_2)_5.2AgNO_3$ nur 24·68% Ag erfordert und alle anderen einfachen Verbindungsformen sich noch mehr von dem Gefundenen unterscheiden.

β-Naphthylamin. Wird eine alkoholische Lösung von β-Naphthylamin mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusammengebracht, so scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach einiger Zeit dunkel werden. Mit Alkohol gekocht zersetzen sie sich. Aus Alkohol rasch umkrystallisirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden sie analysirt.

Die Base und das Silber wurden als solche gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2.AgNO_3$
Ag....	24·00	23·93	23·69%
(*B*) ...	—	63·8	62·7.

α-Naphthylamin und Phenylhydrazin oxydiren sich beim Zusammenbringen ihrer alkoholischen Lösungen mit alkoholischer Lösung von Silbernitrat rasch, indem sich Silberoxyd ausscheidet.

Kupferchlorid.

Das Kupferchlorid besitzt eine starke Verbindungsfähigkeit, die jedoch schwächer als die des salpetersauren Silberoxyds, stärker aber als die von Quecksilberchlorid zu sein scheint. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

Chinolin. *a)* (Kupferchlorid in wässeriger Lösung.)

Wird Chinolin zu einer wässerigen Kupferchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein amorpher, schmutzigblauer Niederschlag aus, welcher sich, mit Alkohol oder Wasser gekocht, zersetzt. Der in der Kälte ausgeschiedene Niederschlag, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde aus Platinchloridverbindung berechnet, das Kupfer mittelst Zink aus der Verbindung ausgeschieden und gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_2.CuCl_2$
Cl....	17·89	18·11%
Cu ...	16·19	16·07
(*B*)...	66·2	65·8.

b) (Kupferchlorid in alkoholischer Lösung.)

Chinolin erzeugt in einer alkoholischen Kupferlösung einen schmutziggrünen Niederschlag, welcher mikroskopisch untersucht aus zwei Körpern besteht. Der eine, eine gelbe amorphe Substanz, ist in Alkohol sehr schwer löslich. Der andere, dunkelviolett gefärbte Säulchen, löst sich in Alkohol gut auf; in Wasser ist er unlöslich. Mittelst Alkohol konnte demnach der letztere in Lösung gebracht werden, aus welcher Säulchen auskrystallisirten. Diese bei 110° getrocknet, wurden analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung, das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_4.CuCl_2$
Cu ...	9·74	9·69%
(*B*) ...	78·4	79·3.

c) (Kupferchlorid in ätherischer Lösung.)

Wird eine ätherische Lösung von Chinolin im Überschuss mit einer ätherischen, verdünnten Kupferlösung vermischt, so scheidet sich allmählig ein krystallinischer, dunkelvioletter Körper aus, welcher unter dem Mikroskope fast ausschliesslich aus violetten flachen Säulchen besteht. Um eine mögliche Änderung der Zusammensetzung durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht herbeizuführen, wurde der krystallinische Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab:

Das Kupfer wurde nach Reduction mittelst Zink als Metall gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_4.CuCl_2$
Cu....	9·75	9·69%
Cl	11·10	10·92.

Bei unzureichender Menge des Chinolins fällt ein schmutziggrüner Niederschlag, welcher aus zwei Körpern besteht, die sich beim Erwärmen mit Alkohol zersetzen.

Pyridin erzeugt in einer wässerigen Kupferchloridlösung, in kleiner Menge zugesetzt, einen bläulich-weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N)_3.2CuCl_2$
Cl....	28·25	28·11%
(*B*) ...	46·1	46·5.

β-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in einer wässerigen verdünnten Lösung von Kupferchlorid einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Derselbe, frisch gefällt, wurde mit wässerigem Alkohol ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen; das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_4 . CuCl_2$
Cl....	10·51	10·10%
Cu ...	8·80	8·92
(*B*) ...	80·4	81·01.

α-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid einen im ersten Moment kupferrothen Niederschlag, welcher bald dunkelblau wird. Derselbe ist in Alkohol löslich. Rasch auf das Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_4 . CuCl_2$
Cl....	10·37	10·10%
Cu ...	8·96	8·92.

Quecksilberchlorid.

Pyridin erzeugt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sich im Überschusse von Pyridin auflöst. Wird eine solche Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung vorsichtig versetzt, so scheiden sich farblose glänzende Nadeln aus, die auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden, das Quecksilber als HgS gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N)_3 . 2HgCl$ ...*a)*
Cl....	18·40	18·22%
Hg ...	51·00	51·34
(*B*) ...	29·6	30·4.

Wird obige Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, so scheiden sich beim Abkühlen lange farblose Nadeln aus. Die Analyse dieser über Schwefelsäure getrockneten Nadeln ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HgCl_2$	...*b)*
Cl	20·07	20·28%	
Hg ...	56·92	57·14	
(*B*) ...	21·9	22·5.	

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Um sich zu überzeugen, ob ein Überschuss von freiem Pyridin das Verbindungsverhältniss nicht ändere, wurde die Verbindung *a)* aus pyridinhaltigem Wasser umkrystallisirt. Auch in diesem Falle schied sich der Körper *b)* aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HgCl_2$
Cl	20·32	20·28%.

Die Verbindung *b)* wurde von W. Lang[1] aus wässeriger Quecksilberchloridlösung erhalten.

Chinolin. Wird die Base zu einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, sich in mikroskopischen kurzen Säulchen ausscheidet. In Wasser ist er sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N).HgCl_2$
Cl	17·34	17·75%
Hg ...	49·57	50·00
(*B*) ...	31·67	32·25.

o-Toluidin. Werden verdünnte alkoholische Lösungen von *o*-Toluidin und Quecksilberchlorid zusammengebracht, so scheiden sich kleine glänzende Nädelchen aus, die jedoch in der Hitze zersetzt werden. Bis 50° kann die Verbindung in Wasser oder Alkohol ohne Zersetzung erwärmt werden. Der ursprüngliche

[1] Ber. XXI, 1578.

krystallinische Niederschlag, auf das Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen, wurde lufttrocken analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Der Körper enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2).HgCl_2$
Cl	18·95	18·78%
Hg ...	52·61	52·91
(*B*) ...	27·79	28·30.

Wird *o*-Toluidin mit wässeriger Quecksilberchloridlösung geschüttelt, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung besass. Es wurde nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Cl	18·29	18·78%.

Methylanilin erzeugt in wässeriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichen Niederschlag, der sich in Alkohol auflöst und daraus in gelblichen Nädelchen ausscheidet. Die Analyse führte zu keiner bestimmten Formel.

Dimethylanilin bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen gelblichweissen Niederschlag. Werden alkoholische Lösungen der Base und des Salzes derart verdünnt, dass beim Zusammenbringen im ersten Moment kein Niederschlag entsteht, so scheiden sich nach einiger Zeit mikroskopische, fast farblose Täfelchen aus, die, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bis 90° erwärmt sich grün färben und zersetzen. Wiewohl die Ausscheidung der Kryställchen bei grosser Vorsicht stattfand, zeigte die Analyse, dass sich immer Gemische von Verbindungen bilden, und dass das Verhältniss der letzteren verschieden sein kann.

β-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in wässeriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichweissen schweren Niederschlag. In Alkohol aufgelöst, scheidet sich der Körper in gelblichen Säulchen aus. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Die Base wurde als solche gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_3.2HgCl_2$
Cl....	14·64	14·62%
Hg...	39·87	40·19
(*B*)...	43·3	44·1.

Werden alkoholische verdünnte Lösungen der Base und des Salzes zusammengebracht, so scheiden sich gelbliche glänzende Blättchen aus, die in Alkohol löslich sind und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Es wurde 14·93% Cl gefunden.

Die Sulfate des Kupfers, Zinks und Mangans.

Die obigen Sulfate besitzen eine kleinere Verbindungsfähigkeit als die vorher beschriebenen Salze. Die grösste Verbindungsfähigkeit unter ihnen besitzt das Kupfersulfat, dann folgt Zink-, endlich das Mangansulfat. Das Kupfersulfat bildet mit vielen Basen amorphe Niederschläge, die sich entweder gar nicht oder sehr schwer umkrystallisiren lassen. Die anderen zwei Sulfate bilden meistentheils leicht lösliche und krystallinische Niederschläge. Die meisten Verbindungen, welche untersucht waren, entsprechen dem Verhältnisse von 3 (Base) : 2 (Sulfat). Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

o-Toluidin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen schön grünen Niederschlag, der wenig in kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich ist. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Wasser. Es wurde nur die Schwefelsäure ermittelt.

Es wurde gefunden ....29·43% SO_4
$3(C_7H_7NH_2).2CuSO_4+H_2O$ erfordern ..29·22% SO_4.

Chinolin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen grünen, in kaltem Wasser wenig, nicht in Alkohol löslichen Niederschlag. Mit Wasser erhitzt, zersetzt er sich. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser.

Es wurde gefunden ....26·49% SO_4
$3(C_9H_7N).2CuSO_4+H_2O$ erfordern ....26·55% SO_4.

p-Toluidin, in Alkohollösung, erzeugt in wässeriger Zinksulfatlösung einen weissen, krystallinischen in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde er analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_3 . 2ZnSO_4$
SO_4....	29·46	29·81%
(*B*)....	49·1	49·9.

Phenylhydrazin erzeugt in wässeriger Zinksulfatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol auf. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in flachen breiten Nadeln.

Es wurde nur die Menge der Schwefelsäure in der lufttrockenen und bei 110° getrockneten Substanz ermittelt.

	I	II
Es wurde gefunden	28·89	30·02% SO_4
$(C_6H_8N_2)_3 . 2ZnSO_4 + H_2O$ erfordert	29·04	— % SO_4
$(C_6H_8N_2)_3 . 2ZnSO_4$ erfordert	—	29·72% SO_4.

Werden verdünnte wässerige Lösungen von Phenylhydrazin und Mangansulfat zusammengebracht, so scheiden sich bald farblose, breite, sternförmig gruppirte Nadeln aus. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser auf, während sie fast in Alkohol unlöslich ist. Längere Zeit in Lösung gehalten zersetzt sie sich. Der lufttrockene Körper, bis 110° erwärmt, ändert sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_3 . 2MnSO_4$
SO_4	30·95	30·29	30·62%
Mn.....	17·63	—	17·58
H_2O....	—	—	—

Kupfernitrat.

Das Kupfer- und Bleinitrat besitzt fast gleiche Verbindungsfähigkeit. Nur stärkere Basen können durch diese aus einer

Benzol- oder Ätherlösung ausgezogen werden. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst, bildet mit einer wässerigen Kupfernitratlösung einen gelblichgrünen krystallinischen Niederschlag, der ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist. Ein bei Überschuss von Kupfernitrat gebildeter Niederschlag, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde im freien Zustande, das Kupfer als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2.Cu(NO_3)_2$
Cu....	17·06	16·71%
(*B*)...	52·5	53·3.

Bei einem anderen Versuch wurde von der wässerigen Kupfernitratlösung zur alkoholischen Toluidinlösung tropfenweise nur so viel zugesetzt, dass die Base im Überschuss blieb. Der gebildete krystallinische Niederschlag besass dieselben Eigenschaften, wie der beim Überschuss von Kupfernitrat erhaltene. Mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet wurde er analysirt.

Das Kupfer wurde als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2.Cu(NO_3)_2$
Cu....	16·98	16·71%.

o-Toluidin löst sich in wässeriger Kupfersulfatlösung beträchtlich auf. Der schmutziggrüne Niederschlag, welchen überschüssiges *o*-Toluidin bildet, enthielt bei einem Versuch 43·7% Cu. Eine Benzollösung von *o*-Toluidin, mit wässeriger Kupfernitratlösung geschüttelt, bildet keinen Niederschlag, während das *p*-Toluidin bei denselben Bedingungen sogleich einen hellgrünen Niederschlag erzeugt.

Salpetersaures Bleioxyd.

Die wässerige Lösung von Bleinitrat erzeugt, mit Anilin geschüttelt, sogleich einen weissen Niederschlag. Mit Chinolin,

Toluidinen, Methyl- und Dimethylanilin und Xylidin bildet sie entweder schwer oder gar keinen Niederschlag. Wird aber die wässerige Lösung von Bleinitrat mit gleicher Volummenge Alkohol versetzt, so erzeugen in dieser Lösung alle genannten Basen sogleich amorphe weisse Niederschläge, die sich in Wasser auflösen und daraus in Blättchen oder Säulchen krystallisiren.

Der durch Anilin erzeugte Niederschlag, in heissem Wasser aufgelöst, schied sich in farblosen Blättchen aus. Der umkrystallisirte und lufttrockene Körper ändert bei 110° sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

Das Blei wurde aus der Verbindung $PbCrO_4$ berechnet.

	Gefunden	Berechnet für $PbNO_3.OH$
Pb...	72·39	72·38%.

o-Toluidin erzeugt dieselbe Verbindung.

	Gefunden	Berechnet für $PbNO_3.OH$
Pb...	72·30	72·38%.

Nickelchlorür.

Anilin, Toluidine und ihre Homologen in Benzol aufgelöst, erzeugen, mit wässeriger Lösung von Nickelchlorür geschüttelt, keinen Niederschlag. Piperidin und Pyridin fällen Nickelhydroxydul; Chinolin verbindet sich erst in der Wärme.

Phenylhydrazin erzeugt in einer wässerigen Nickelchlorürlösung einen grünlichgelben Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Wasser sich leicht auflöst. Aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, wurde er analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_2.NiCl_2$
Cl....	20·39	20·52%.

Cadmiumchlorid.

Ähnlich wie durch Zinkchlorid können auch durch Cadmiumchlorid nur stärkere Basen aus ihren Benzol- oder Ätherlösungen

ausgezogen werden. Die krystallinischen Niederschläge lösen sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf.

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst und zu einer wässerigen Cadmiumchloridlösung zugesetzt, erzeugt einen krystallinischen weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

Das Cadmium wurde als CdS gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2 . CdCl_2$
Cl....	18·12	17·88%
Cd ...	28·82	28·21.

o-Toluidin und Cadmiumchlorid, beide in alkoholischen und derart verdünnten Lösungen zusammengebracht, damit im ersten Moment kein Niederschlag entstehe, scheiden nach einiger Zeit einen in farblosen Tafeln krystallisirenden Körper aus, der ziemlich schwierig in Alkohol löslich, sich damit gut auswaschen lässt. Bei 100° getrocknet wurde die Verbindung analysirt.

Die lufttrockene Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NH_2 . CdCl_2$
Cl.....	24·83	24·48%
Cd	38·89	38·62.

Aus der Zusammenstellung der vorstehenden, sowie der von anderen Autoren untersuchten Verbindungen ergibt sich unzweifelhaft, dass ein und dasselbe Metallsalz mit einer und derselben Base mehrere Verbindungen einzugehen vermag, und dass das Verbindungsverhältniss von gegebenen Bedingungen abhängig ist. An diesen scheint die Natur der Base keinen merklichen Antheil zu nehmen. Vorwiegend sind es Lösungsmittel und Temperatur einerseits und grössere oder geringere Löslichkeit anderseits, welche die Bildung einer Verbindung auf Kosten aller

möglichen bedingen. Seltener übt die Menge der vorhandenen Bestandtheile einen merklichen Einfluss aus. Oft bilden sich bei denselben Bedingungen mehrere Verbindungen, die zugleich ausgeschieden werden. Diese Thatsache lässt annehmen, dass auch dort, wo dies nicht geschieht, mehrere Verbindungen in der Lösung gedacht werden müssen. Obgleich nun die Base keinen Antheil an dem Verhältniss, in welchem sie sich mit dem Metallsalz verbindet, zu nehmen scheint, kann dasselbe von den Metallsalzen nicht gesagt werden, und dies ist, worauf ich mir näher einzugehen erlaube.

Es wurden bis jetzt von verschiedenen Autoren gegen 60 verschiedene Verbindungen der Basen mit anorganischen Salzen dargestellt. Ein Blick auf diese reicht hin, in den meisten Verbindungen eine Abhängigkeit des Äquivalentes der Base vom chemischen Werthe der Säure des Salzes zu bemerken, oder mit anderen Worten, es gibt Verbindungen, die als normale angesehen werden können. So haben wir:

(Anilin)$_2$.$ZnSO_4$
„ .$ZnCl_2$
„ .$ZnBr_2$
„ .$ZnJo_2$
„ .$HgCl_2$
„ .$Hg(NO_3)_2$
„ .$SnCl_2$
„ .$Hg(CN)_2$
„ .$CoCl_2$
„ .$NiCl_2$
„ .$CuSO_4$
„ .$CuCl_2$
„ .$PtCl_2$
(Anilin)$_3$.$AsCl_3$
„ .$BiCl_3$

(*o*-Toluidin)$_2$.$HgCl_2$
„ .$HgBr_2$
„ .$HgJo_2$
(*p*-Toluidin)$_2$.$NiCl_2$
„ .$CoCl_2$
„ .$CdCl_2$
„ .$ZnCl_2$
„ .$HgCl_2$
„ .$HgBr_2$
„ .$HgJo_2$
„ .$PtCl_2$
„ .$Cu(NO_3)_2$
(Phenylhydrazin)$_2$.$NiCl_2$
(β-Naphthylamin)$_2$.$CuSO_4$

(Piperidin)$_2$.$PtCl_2$
(Pyridin)$_2$.$PtCl_2$
„ .$CuCl_2$
„ .$CdCl_2$
„ .$CdJo_2$
(Chinolin)$_2$.$ZnCl_2$
„ .$CdJo_2$
„ .$PtCl_2$
„ .$CuCl_2$
„ .$Hg(NO_3)_2$

In allen diesen Verbindungen — und sie bilden eine überwiegende Mehrheit der bis jetzt erhaltenen — richtet sich die Molekülanzahl der Base nach dem chemischen Werthe der Säure. Unter diesem chemischen Werthe der Säure verstehe ich die Anzahl der chemischen Einheiten, welche sich immer mit dem säurebildenden Theil der Säure verbinden, um ein Molekül zu

bilden, und durch welche die Säure ein- oder vielbasisch wird. Wenn ich mir vorstelle, dass z. B. die Gruppe SO_4 zweiwerthig ist, weil sie sich immer mit zwei chemischen Einheiten verbindet, so bildet sie auch dann, wenn sie als Salz auftritt, in Anwesenheit von Basen Verbindungen, gewöhnlich mit zwei Molekülen der Base. Die Salze der einbasischen Säuren verbinden sich gewöhnlich noch mit so viel Molekülen der Base, wie viel chemische Einheiten der säurebildende Theil des Salzes repräsentirt.

Analoge Verhältnisse finden wir in Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Säuren selbst. Auch hier gibt es normale Verbindungen, welche eine bedeutende Mehrheit aller derartigen Verbindungen bilden und in welchen die Molekülanzahl der Base sich nach dem chemischen Werthe der Säure, d. i. ob sie ein- oder vielbasisch ist, richtet, wie z. B.:

$$(\text{Anilin})_2 . (HCl)_2$$
$$(\text{Anilin})_2 . H_2SO_4$$
$$(\text{Naphthylamin})_2 . H_2SO_4 \text{ u. dergl.}$$

Wir besitzen zwar keinen directen Beweis dafür, dass es eben dieser säurebildende Theil des Salzes ist, von welchem die Molekülanzahl der Base abhängig ist und sich nicht vielleicht nach der Valenz des Metalles richtet; dennoch finden wir in dieser Analogie der Verbindungen mit Salzen einerseits und mit Säuren anderseits einen indirecten Beweis, dass diese letztere Annahme durch nichts Anderes gerechtfertigt wäre, denn es könnte schwer vorausgesetzt werden, dass die zwei Wasserstoffatome der Schwefelsäure die weitere Bindung der zwei Moleküle der Base veranlassen. Es muss im Gegentheil angenommen werden, dass ungeachtet dieser zwei Wasserstoffatome oder ihnen äquivalenter chemischer Einheiten, durch welche die beiden Werthigkeiten der SO_4-Gruppe vertreten sind, die chemischen Affinitätsgrössen dieser Atomgruppe noch nicht verloren gegangen sind, und dass diese doppelten Verbindungen mit organischen Basen vermittelst derselben chemischen Kräfte entstanden sind, welche durch die beiden Valenzen der SO_4-Gruppe wirkten.

Dieser Einfluss der Säure auf die Molekülanzahl der Base und die gebliebene Energie in den Salzen kann auch in anderen

Verbindungen bemerkt werden, die, wenn auch gering an der Zahl, jedoch eine Gesetzmässigkeit zeigen, die vielleicht in der Zukunft von grösserem Belang sein wird. Wenn ein „zweiwerthiges" Salz — wenn wir uns so auszudrücken erlauben — in eine höhere Verbindungsstufe eintritt, so addiren sich immer (inwiefern es bis jetzt bekannt ist) weitere zwei Moleküle der Base hinzu. So haben wir:

$$(\text{Pyridin})_4 . \text{Cu SO}_4$$ [1]
$$(\text{Pyridin})_4 . \text{Cu}_2\text{Cl}_2$$ [2]
$$(\text{Pyridin})_6 . \text{Cu}_2\text{Cl}_2$$ [2]
$$(\text{Chinolin}_4 . \text{CuCl}_2$$ [3]
$$(\alpha\text{-Naphthylamin})_4 . \text{CuCl}_2$$ [3]
$$(\beta\text{-Naphthylamin})_4 . \text{CuCl}_2 .$$ [3]

Wenn man auch keinen Grund anzunehmen hat, warum andere Verbindungen, mit 3, 5... Molekülen der Base nicht existiren könnten, da solche mit einem Molekül bekannt sind, so scheinen doch die mit gerader Zahl die vorherrschenden zu sein. Das Silbernitrat dagegen, welches nach dem Vorhergehenden ein „einwerthiges" Salz vorstellen soll, hält sich auch nicht an diese geraden Zahlen der Moleküle, sondern bildet Verbindungen mit 2, 3, 4 und 5 Molekülen der Base, als wenn die Monobasicität der Säure die Erhöhung der Verbindungsstufe um einzelne Moleküle zuliesse.

Die Verbindungen von höherer Verbindungsstufe als die normalen sind die Consequenz der ungesättigten Energie der Säure.

Was die Verbindungen von niedrigerem Sättigungsgrade anbelangt, so werden solche ebensowohl durch Salze, wie auch durch Wasserstoffsäuren gebildet, und ihre Bildung kann entweder durch die Ungleichwerthigkeit der Valenzen oder durch die Löslichkeitsverhältnisse erklärt werden.

Wiewohl nun diese einzelnen angedeuteten Gesetzmässigkeiten in Folge eines zu geringen vorliegenden Materials noch

[1] Jörgensen l. c.
[2] Lang, Ber. XXI, 1578.
[3] S. oben.

keinen Beweis für sich liefern können, so zeigt sich doch aus dem ganzen gegenseitigen Verhalten der Basen und Salze unzweifelhaft ein bestimmter Einfluss der Säure auf das Verbindungsverhältniss der organischen Basen. Dieser Einfluss könnte nicht existiren, wenn die Energie der Säure in den betreffenden Salzen gänzlich neutralisirt wäre. In diesem gegenseitigen Verhalten haben wir einen Grund mehr zu behaupten, dass in den Salzen wenigstens der schweren Metalle ein Theil der sauren Energie nicht befriedigt ist, und dass diese Salze keine neutralen Verbindungen vorstellen. Diese Behauptung stützt sich nun auf folgende Thatsachen:

1. Alle Salze der schweren Metalle und starker Säuren verbinden sich mit Basen.

2. Die Verbindungen der Salze mit Basen sind analog den Verbindungen der Säuren mit Basen gebildet, und namentlich wird in den ersteren dieselbe Abhängigkeit der Base von dem säurebildenden Theile des Salzes gefunden, welche bei den Verbindungen der Säuren selbst stattfindet, und welche in derselben Kraft, die den Säurekern zu einem Molekül verband, ihren Grund hat.

3. Verschiedene Salze derselben Säure besitzen verschiedenes Verbindungsvermögen, je nach der Qualität des Metalles und namentlich, je stärker die Basicität eines Metalles ist, desto kleiner ist das Verbindungsvermögen des entsprechenden Salzes.

4. Je grösser die Bildungswärme eines Salzes gegenüber anderen mit derselben Säure ist, oder je mehr Energie in Form von Wärme die Bestandtheile bei der Bildung eines Salzes ausgeschieden haben, desto kleiner ist sein Verbindungsvermögen.

Wie ich schon früher[1] darauf hinzuweisen Gelegenheit hatte, entsprechen den Thatsachen die älteren Begriffe über die Bildung der Salze besser als die heutigen. Es gehören nach jenen die heutigen Wasserstoffsäuren zu derselben Kategorie der Salze und es entspricht den Metalloxyden in den Salzen das H_2O in den Sauerstoffsäuren, welches die Rolle der Base vertritt. Es hängt nun von der Base ab, wieviel von der Energie der Säure neutralisirt wird, und da das H_2O als eine sehr schwache Base ange-

[1] L. c.

sehen werden muss, so ist es klar, dass es sehr vieler Wassermoleküle bedarf, um die Energie der eigentlichen Säure (z.B. SO_3) zu erschöpfen. Wenn ich mir jetzt die oben angeführten Verbindungen der Salze mit organischen Basen ins Gedächtniss rufe — und sie beweisen, dass ein Salz in der Lösung in Anwesenheit einer genügenden Menge der organischen Base in einer Verbindung mit dieser nach unbestimmtem Verhältniss, je nach der gebliebenen sauren Energie des Salzes gedacht werden muss, und dass diese Verbindung vermittelst derselben chemischen Kräfte, welche das Molekül des Metallsalzes zu Stande brachten, sich bildet — so kann ich mir leicht die Verdünnungswärme z. B. der Schwefelsäure als eine Erscheinung hauptsächlich der Neutralisation der Schwefelsäure durch Wasser, oder mit anderen Worten, eine Erscheinung der Bildung von chemischen Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser vorstellen. Dasselbe lässt sich auch von der Lösungswärme der Metallsalze sagen. Eine Zurückführung auf mechanischen Ursprung, anstatt auf chemische Wirkungen, müsste die Erklärung der Bildung der sich wirklich ausscheidenden Verbindungen der Salze mit Basen durch physikalische Kräfte zur Folge haben.

G. A. Hagemann hat in seinen Abhandlungen[1] zu beweisen gesucht, dass viele thermo- und volumchemische Erscheinungen durch die Annahme einer Restenergie in den sogenannten neutralen Salzen erklärt werden müssen. Ich habe diese Abhandlungen etwas später zur Hand bekommen, sonst würde ich mich in meiner früheren Abhandlung auch auf die durch Hagemann erörterte Nothwendigkeit der Annahme einer Restenergie berufen.

Je verschiedener die Wege sind, auf welchen man zu einer Restenergie gelangt, desto mehr gewinnt der Gegenstand selbst. Das wichtigste Ergebniss des bis jetzt Angeführten ist die Thatsache, dass die Sättigung der Werthigkeiten eines Atoms oder einer Atomgruppe, sogar einer chemischen Verbindung, die Energie derselben nicht immer erschöpft, vorausgesetzt, dass sie erschöpft werden kann.

Was die relative Grösse der sauren Restenergie anbetrifft, so habe ich sie früher, ausser aus der Verbindungsfähigkeit der

[1] Aus dem Dänischen von P. Knudsen übersetzt. Berlin 1887, 1888.



Salze mit organischen Basen, auch aus der Bildungswärme der entsprechenden Salze abgeleitet, weil ich einen Zusammenhang der Bildungswärme mit der Verbindungsfähigkeit bemerkte. Um nun die Richtigkeit meiner Anschauungsweise zu bestätigen, erlaube ich mir, die aus der Bildungswärme abgeleitete saure Restenergie einiger Chloride mit der durch diese Chloride bewirkten Vergrösserung der chemischen Wirkung der Salzsäure zu vergleichen. Es hat nämlich H. Trey[1] in Riga gefunden, dass die Haloidsalze die katalytische Wirkung der Salzsäure nach folgendem Verhältniss vergrössern:

KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$LiCl$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
1·121	1·199	1·205	1·240	1·246	1·251	1·304.

Wenn jetzt diese Chloride nach ihrer sauren Energie in der Lösung, d. i. nach der (Bildungswärme) — (Lösungswärme) geordnet werden, so ergibt sich dieselbe Reihe und namentlich:

	KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$LiCl$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Cal.	22·0	19·7	19·2	17·3	17·0	15·2	11·6.

Der Unterschied in den Gliedern $SrCl_2$, $LiCl$ kann leicht in dem Versuchsfehler seinen Grund haben, wenn man berücksichtigt, dass das Verhalten beider Salze in beiden Fällen fast dasselbe ist.[2]

In Betreff der alkalischen Restenergie der neutralen Sulfate möchte ich mir noch eine Bemerkung erlauben. Aus dem Verhalten der Sulfate des Mangans, Cadmiums, Zinks und Kupfers ist zu schliessen, dass dieselben eine ausgesprochen saure Energie besitzen. Es ist sogar unschwer aus der Verbindungsfähigkeit zu entscheiden, dass die saure Energie derselben in der angeführten Reihenfolge wächst. Falls es nun Gründe gäbe, welche für die alkalische Restenergie sprechen würden, wie z. B. die durch Thomsen thermisch bewiesene Einwirkung der Schwefel-

[1] Journal für praktische Chemie, 34, 353.

[2] Es könnte auch die ungleiche Wassermenge, welche bei der Ermittlung der katalytischen Wirkung und Wärmetönung angewandt wurde, dieses verschiedene Verhalten herbeiführen.

säure auf diese Sulfate, dann müsste angenommen werden, dass es Salze gebe, in denen beide Energien frei geblieben sind. Wenn auch ein solcher Zustand des Körpers viel Widersprechendes in sich besitzt, so könnte jedoch die Möglichkeit eines solchen aus dem Begriffe, dass die Sättigung der Werthigkeiten zur Erschöpfung der Energie nicht ausreiche, abgeleitet werden. Ich will hier nur auf die von Engel[1] dargestellten Verbindungen vieler Chloride von stark saurem Charakter, wie $SbCl_3$, $SnCl_4$, $CuCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$... mit Salzsäure, hinweisen.

[1] Ann. Chim. Phys. 1889, 17, 338.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1889.

Die k. k. Geographische Gesellschaft in Wien übermittelt eine Einladung zu ihrer ausserordentlichen Versammlung, welche zu Ehren der Afrikaforscher Graf S. Teleki und Linienschiffs-Lieutenant Ritter v. Höhnel am 27. November d. J.

Das ausländische c. M. Herr A. G. Nathorst in Stockholm übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur mesozoischen Flora Japans."

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales géologiques de la Péninsule Balkanique. Dirigées par J. M. Žujović. Tome I. Belgrad, 1889; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zur Theorie der zweiten Variation“ (Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Eine Studie über die Urkraft“, von Herrn Julius Rustler, k. und k. Hauptmann des Ruhestandes in Görz.
2. „Zur Invariantentheorie der Liniengeometrie“, von Herrn Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Doms in Gablonz a. N. (Böhmen) vor, welches die Aufschrift führt: „Ausarbeitung über ein Kürzungsverfahren in der Multiplication, Division, im Quadraterheben und Quadratwurzelausziehen, Cubiren und Ausziehen der Cubikwurzel.“

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Veränderung elektrischer Kraftwirkungen durch eine leitende Wand.“

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Herrn Lewis Swift am 17. November d. J. in Rochester (N. Y.) entdeckten Kometen.

Herr Dr. K. Ant. Weithofer, Assistent am paläontologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Jura und Kreide aus dem nordwestlichen Persien."

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Vertheilung der Bahnelemente der Kometen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales del Museo Nacional. Republica de Costa Rica. Tomo I. Anno de 1887. San José, 1888; 8°.

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über den Einfluss des Öles auf die Erregung der Wellen durch Wind".

Das c. Mitglied Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet zwei Abhandlungen aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern:

1. „Über die Verbindung der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen", von Prof. M. v. Nencki, und
2. „Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze", von Leon Selitrenny.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislaufe".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. T. H. Schoute an der Universität in Groningen: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte".

Über die Verbindungen der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen

von

M. Nencki.

In dem letzten mir zugekommenen Hefte des Journ. of the Chem. Soc. 1889, I, 546—549 finde ich die Mittheilung von W. H. Perkin sen., dass Phenol mit Propionylchlorid einen Tag stehen gelassen und hernach destillirt, ausser dem bei 212° siedenden Propionsäurephenylester auch das bei 148·5° schmelzende Propionylphenol $C_3H_5O.C_6H_4.OH$ liefert. Aus Phenol und Butyrylchlorid erhielt Perkin auf gleiche Weise ausser dem bei 227—228° siedenden Buttersäurephenylester auch das bei 91° schmelzende Butyrylphenol. Es veranlasst mich dies zur folgenden kurzen Mittheilung.

Vor mehr als neun Jahren machte ich die Beobachtung, dass Eisessig mit Phenolen und Chlorzink bis zum Sieden erhitzt, Acetylphenole, d. h. Oxyacetoketone bildet, indem das Acetyl den Wasserstoff im Benzolkern substituirt. Durch weitere Wasserentziehung entstehen aus den gebildeten Oxyketonen Farbstoffe. Gemeinschaftlich mit W. Schmid, N. Sieber und F. Rašiński [1] habe ich eine ganze Reihe dieser Acetylphenole, so aus Resorcin, Orcin, Hydrochinon und Pyrogallol dargestellt. Vor Kurzem hat O. N. Witt [2] auch das Acetyl-α Naphtol erhalten. Wir zeigten ferner damals, dass Ameisensäure mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, nicht Formylphenole, sondern Aurine liefert. Es treten hier drei Moleküle des Phenols mit einem Molekül der Ameisensäure in Reaction, wobei zunächst das

---

[1] Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 23, S. 147, 537, 546. Bd. 25, S. 273.

[2] Berliner chem. Berichte. 1888. S. 321.

Leukoaurin und durch nachherige Oxydation zweier Wasserstoffe der Farbstoff entsteht. Ausser dem Aurin par excellence aus Phenol und Ameisensäure haben wir damals das Kresolaurin, das Orcinaurin und das Resaurin dargestellt und analysirt. Vor einigen Monaten habe ich diese Untersuchungen von Neuem aufgenommen und gefunden, dass ebenso wie die Essigsäure auch die Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, die entsprechenden Oxyketone bilden. Es sind dies meistens schön krystallisirende, in Wasser wenig oder gar nicht, in Alkohol leicht lösliche Körper. Das Propionylphenol wird z. B. leicht erhalten, wenn zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Gewichtstheile Propionsäure in der Wärme gelöst und nach Zusatz von einem Gewichtstheil Phenol rasch erhitzt und 5—10 Minuten im Sieden erhalten werden. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers hat Herr Goldzweig in meinem Laboratorium unternommen und gefunden, dass der Körper in 30 Theilen siedendem und in 2900 Theilen kaltem Wasser löslich ist. Mit Kali geschmolzen, liefert er neben Phenol nur noch Paraoxybenzoësäure. Das Propionyl befindet sich also in diesem Körper in der Parastellung, wie dies schon Perkin auf Grund seiner Versuche angenommen hat. Mit Brom gibt das Propionylphenol ein schön krystallisirendes Dibromproduct und mit Salpetersäure ein ebenfalls gut krystallisirendes Nitroderivat. Analysirt wurden ferner noch das Valerylphenol, das Propionylhydrochinon, das Propionylresorcin das Propionylpyrogallol und das Propionyl-α Naphtol. Auch aus flüchtigen Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich bei Anwendung geeigneter Condensationsmittel neue Producte erhalten, welche in meinem Laboratorium untersucht werden.

Die genauere Untersuchung der ganzen Reihe dieser Oxyketone und ihrer Derivate, die etwas mehr Zeit und Musse erfordert, möchte ich mir vorbehalten.

Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze

von

Leon Selitrenny.

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Die in Nachfolgendem zu beschreibenden Untersuchungen sind die Fortsetzung derjenigen, welche Nencki kürzlich im XCVIII. Bande dieser Berichte „Über die Zersetzung des Eiweisses durch anaërobe Spaltpilze“ veröffentlichte und haben zum Gegenstande die durch die gleichen Mikroben und unter gleichen Bedingungen aus Leim gebildeten Producte. Bei der Gährung des Eiweisses wurden von Nencki aus der aromatischen Reihe nur die drei folgenden Säuren, nämlich die Phenylpropionsäure, die Paraoxyphenylpropionsäure und die Skatolessigsäure erhalten. Auf Grund dessen nimmt Nencki an, dass in dem Eiweissmolekül drei aromatische Gruppen, und zwar die Phenylamidopropionsäure, das Tyrosin und die Skatolamidoessigsäure präformirt sind. Bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweisses, wo die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ausgeschlossen ist, findet nur durch den nascirenden Wasserstoff die Umwandlung der drei im Eiweissmolekül enthaltenen Amidosäuren in Ammoniak und die respective stickstofffreie Säure statt. Je nach der Pilzart und Luftzutritt lässt sich aus diesen drei Amidosäuren die Entstehung der sämmtlichen aus Eiweiss erhaltenen aromatischen Substanzen auf die einfachste Weise erklären. Aus den früheren Arbeiten

ist bekannt, dass Leim, mit hydrolytischen Agentien behandelt, kein Tyrosin und ebenso bei der Gährung weder Phenol, noch Indol oder Skatol gibt. Dass trotzdem in dem Leimmolekül ein aromatischer Kern enthalten sein muss, hat neuerdings Maly[1] gezeigt, indem er bei der Oxydation reinster Gelatine mit Kaliumpermanganat in der Kälte und nachheriger Behandlung mit Baryt, Benzoësäure erhielt. Wie übrigens Maly bemerkt, ist der Fund nicht neu, denn schon A. Schlieper und G. Guckelberger haben Benzoësäure und Benzaldehyd aus Leim bei der Oxydation erhalten. Schultze[2] zersetzte circa 1 *kg* Leim (reinste Gelatine des Handels) durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz. Es gelang ihm aber nicht, aus den Fractionen des erhaltenen Rohleucins, die mit Kaliumbichromat die relativ grösste Menge Benzoësäure lieferten, die gesuchte Phenylamidopropionsäure zu isoliren. Er betrachtet es als möglich, dass bei der Zersetzung des Leims etwas von dieser Säure entsteht. „Jedenfalls", sagt Schultze, „ist die Menge derselben sehr gering und man müsste, um sie gewinnen zu können, ohne Zweifel eine grosse Quantität Rohmaterial in Arbeit nehmen."

Die Thatsache, dass bei der anaërobiotischen Gährung die aus dem Eiweiss abgespaltene Phenylamidopropionsäure zu phenylpropionsaurem Ammoniak reducirt und nicht weiter verändert wird, berechtigte zu der Annahme, dass bei der Vergährung des Leims durch eine anaërobiotische Spaltpilzart in den Ätherextracten der vergährten Lösung die Phenylpropionsäure sich vorfinden wird. Von den von Nencki untersuchten Spaltpilzarten schien der *Bac. liquefaciens magnus* der geeignetste dazu zu sein, da er Nährgelatine rasch verflüssigte, auch wenn dieselbe kein Pepton enthielt und aus naheliegenden Gründen ich in meinen Versuchen gerade den Zusatz der letzteren Substanz vermeiden musste. Die Anordnung des Versuches war folgende:

800 *g* reinster Gelatine des Handels, Marke Gold extra, wurden in 16 *l* Wasser gelöst, in zwei grosse Kolben vertheilt und sterilisirt. Die sterilen Lösungen wurden mit Sporen des *Bac. liquefaciens magnus* inficirt, die Luft aus den Kolben durch

---

[1] Diese Berichte, Bd. XLVIII, Abth. II, Jänner 1889.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 9, S. 121; 1885.



Kohlensäure, wie in den Nencki'schen Versuchen, verdrängt und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Schon am dritten Tage stellte sich Gährung ein, kenntlich durch Trübung und Gasentwicklung. Der Inhalt des ersten Kolbens wurde am 22. Tage, der des zweiten am 32ten, und zwar in folgender Weise verarbeitet.

Die trübe, nach Methylmercaptan riechende Lösung, welche an Mikroorganismen nur die beweglichen Bacillen und ihre Sporen enthielt, wurde in grosse Retorten gebracht, mit krystallisirter Oxalsäure (auf je 1 *l* der Lösung 15 *g* der Säure) versetzt und destillirt. Die anfangs entweichenden Gase passirten eine dreiprocentige Cyanquecksilberlösung, wodurch neben Schwefelwasserstoff das Methylmercaptan zurückgehalten wurde. Aus dem Quecksilberniederschlage erhielt ich im ersten Versuche 0·039 *g* des reinen Bleisalzes, das bei der Bleibestimmung 0·0399 *g* SO_4Pb oder 68·97% Blei ergab. Die Formel $(CH_3.S)_2Pb$ verlangt 68·7% Pb. In dem Destillate, das die flüchtigen Fettsäuren enthielt, war weder Indol, noch Skatol oder Phenol nachweisbar. Genau das gleiche Verhalten zeigte das Destillat der zweiten, am 32. Tage verarbeiteten Portion, nur war hier die Menge des erhaltenen Methylmercaptans noch geringer, indem offenbar sich dieses Gas bei längerem Stehen nach vollendeter Gährung verflüchtigt.

Nach Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren wurde der Retortenrückstand der beiden Portionen auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft und hierauf mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb auch hier, wie beim Eiweiss, ein gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl, nur in erheblich geringerer Menge. Einige Tropfen des Öls wurden in der Wärme in verdünnter Essigsäure gelöst und die klar filtrirte Lösung einerseits mit salpetrigsaurem Kali auf die Skatolessig- oder carbonsäure, anderseits die zweite Probe mit Millon'schem Reagens auf Oxysäuren geprüft. Die erste Probe fiel negativ aus. Ich erhielt nicht die geringste Fällung einer Nitrosoverbindung, dagegen gab die Millon'sche Lösung eine deutliche Rothfärbung. Es wurde daher das gesammte Öl mit etwas Wasser in einen Kolben gebracht und im Dampfstrome so lange destillirt, bis das Destillat nur schwach sauer reagirte. Die vereinten

Destillate wurden mit Soda neutralisirt, zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit 30% Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein röthlich gefärbtes, in Wasser untersinkendes Öl. Da das Öl nach zweitägigem Stehen unter Wasser nicht krystallisirte, so wurde es durch Zusatz von Alkohol gelöst und mit Zinkoxydhydrat gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich sofort perlmutterglänzende Blättchen des Zinksalzes aus, das abfiltrirt, zwischen Fliesspapier getrocknet und noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als phenylpropionsaures Zink herausstellte. Das Salz war stickstofffrei und ergab bei den Elementaranalysen folgende Zahlen:

4·2702 *g* des lufttrockenen Salzes verloren im Exsiccator über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrocknet 0·4005 *g* an Gewicht = 9·37%. Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Zn+2H_2O$ verlangt für Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 9·02%.

0·2700 *g* des über SO_4H_2 getrockneten Salzes gaben 0·5868 *g* CO_2, 0·1245 *g* H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0·0590 *g* ZnO, oder in Procenten: 59·27% C, 5·21% H und 21·5% ZnO.

0·3639 *g* der Substanz gaben 0·7924 *g* CO_2 = 59·38% C und 0·1697 *g* H_2O = 5·18% H.

0·3617 *g* des Salzes hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0·0799 *g* ZnO = 22·09% ZnO.

	Gefunden		Berechnet für phenylpropionsaures Zn = $(C_9H_9O_2)_2Zn$
	I	II	
C......	59·27%	59·38%	59·50%
H	5·12	5·18	4·95
ZnO...	21·85	22·09	22·31.

Der bei der Destillation im Dampfstrome nicht verflüchtigte, bräunlich gefärbte Antheil des Öles wurde in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat in Eiswasser stehen gelassen. Da auch nach zweitägigem Stehen keine Krystallisation erfolgte, so wurde auch diese Lösung mit Zinkoxydhydrat gekocht und

daraus ein Zinksalz gewonnen, das vollkommen das Aussehen des phenylpropionsauren Zinks hatte und nur etwas bräunlich gefärbt war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Salz rein erhalten und mit Salzsäure zerlegt. Beim Abkühlen der Lösung in Eiswasser krystallisirte daraus die Phenylpropionsäure aus, welche zwischen Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet bei 47° schmolz. Da die Mutterlaugen dieses Salzes mit Millon'schem Reagens sich noch immer roth färbten, so wurden sie nach Entfernung des Zinkes auf möglichst kleines Volumen eingedampft. Beim Stehen in der Kälte schied sich hieraus ein Öltröpfchen, aber keine Krystalle aus. Der nicht verflüchtigte geringere Antheil des Öles war also ebenfalls Phenylpropionsäure, und die Rothfärbung mit Millon'schem Reagens, welche Spuren einer aromatischen Oxyverbindung andeutet, ist wohl darauf zurückzuführen, dass auch die reinsten Sorten der Handelsgelatine noch immer geringe Eiweissmengen enthalten. Das Gewicht der erhaltenen Phenylpropionsäure kann ich nicht genau angeben, doch betrug die Gesammtmenge des aus beiden Portionen erhaltenen Zinksalzes etwas über 6 *g*.

Der nach Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren und nach Extraction der Phenylpropionsäure mit Äther hinterbliebene Retortenrückstand wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalkcarbonat gekocht. Die davon abfiltrirte Lösung, zu Syrupsconsistenz eingedampft, habe ich in einer Flasche mit viel absolutem Alkohol versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und zwei Wochen lang in der Kälte stehen gelassen. Es schieden sich während dieser Zeit eine Menge grosser Krystalle aus. Die obere klare Lösung wurde jetzt abgegossen, der Krystallbrei auf ein Filter gebracht, mittelst Saugpumpe abfiltrirt und mehrfach mit Alkohol nachgewaschen. Das Aussehen de Krystalle, ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und süsser Geschmack sprachen dafür, dass Glykocoll vorlag. Die Krystalle wurden daher in Wasser gelöst und mit Kupfercarbonat gekocht. Aus dem heissen Filtrate schied sich die Kupferverbindung in blauen Nadeln ab, welche abfiltrirt und die Mutterlauge davon zur weiteren Krystallisation eingedampft wurde. Im Ganzen erhielt ich so 80·3 *g* lufttrockenes Kupferglykocollat, entsprechend

6·6% der angewandten Gelatine. Die Reinheit der erhaltenen Verbindung geht aus folgender Kupferbestimmung hervor:

0·4428 *g* des bei 110° getrockneten Kupfersalzes, im Porcellantiegel geglüht, hinterliessen 0·1648 *g* $CuO = 37·22\%$ CuO. Die Formel $(C_2H_4NO_2)_2Cu$ verlangt 37·44% CuO.

Das Filtrat von ausgeschiedenem Glykocoll wurde zunächst zur Entfernung des Alkohols destillirt und hierauf auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdunstet. Ausser etwas Leucin in den charakteristischen Kugelformen erhielt ich aus dieser Lauge keine Krystalle mehr. Die syrupige Masse, hauptsächlich aus Leimpeptonen bestehend, wurde daher von neuem in Wasser gelöst und mit wässeriger Sublimatlösung so lange versetzt, als noch Niederschlag entstand. Der abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Quecksilberniederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von Quecksilbersulfid, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess einen geringen, krystallinischen, stickstoffhaltigen Rückstand, der jedoch bei weiteren Versuchen, ihn zu reinigen, derart zusammenschmolz, dass seine Menge für Elementaranalysen nicht mehr ausreichte.

Ich wiederholte den Gährungsversuch noch einmal, und zwar unter gleichen Bedingungen und mit der gleichen Menge Gelatine. Nur wurde die Lösung statt mit dem *Bac. liquefaciens magnus,* mit den Sporen der Rauschbrandbacillen inficirt. Es ereignete sich hier der Unfall, dass gleich in den ersten Tagen des Versuches durch Auslöschen der Lampe unter dem Thermostaten Luft in die beiden Kolben eindrang und damit auch die Nährlösung mit fremden Organismen inficirt wurde. Die Zersetzung war hier lange nicht so energisch, wie im ersten Versuche, wenn man aus der geringen Trübung der Flüssigkeit und schwachen Gasentwicklung darauf schliessen darf. Der Inhalt der Kolben wurde nach vier, respective fünf Wochen untersucht und zunächst constatirt, dass die Flüssigkeit verschiedene Mikroben enthielt, da ausser den von einander schwer zu unterscheidenden beweglichen Stäbchen auch Mikrokoken vorhanden waren. Die Flüssigkeit wurde genau wie im vorigen Versuche verarbeitet; auch hier erhielt ich unter den flüchtigen Producten weder Phenol, noch Indol, noch Skatol. Das Destillat enthielt ausser Methyl-

mercaptan nur noch die flüchtigen Fettsäuren. Eine auffallende Verschiedenheit zeigte dagegen der Ätherextract, der die aromatischen Säuren enthalten sollte. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb auch hier ein röthliches, in Wasser untersinkendes Öl, das ebenso wie im ersten Versuche keine Skatolessigsäure enthielt und mit Millon'schem Reagens sich roth färbte; das aber, wie die Analyse zeigte, nicht allein Phenylpropionsäure, sondern auch, und zwar vorwiegend, Phenylessigsäure enthielt. Auch hier wurden die öligen Säuren im Dampfstrome destillirt, wobei, wie ich zum voraus bemerken will, aus dem nicht verflüchtigten Antheile keine Oxysäure isolirt werden konnte. Die im Dampfstrome mit übergegangene Säure wurde in das Zinksalz verwandelt und nach wiederholter Krystallisation dasselbe analysirt.

0·2048 *g* des über SO_4H_2 bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes gaben 0·4316 *g* CO_2, 0·0871 *g* H_2O und 0·0463 *g* ZnO.

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_9H_9O_2)_2Zn$	$(C_8H_7O_2)_2Zn$
C......	57·47%	59·50%	57·31%
H......	4·72	4·95	4·18
ZnO ...	22·60	22·31	24·17.

Wie man sieht, zeigen die analytischen Zahlen, dass ein Gemisch von phenylpropionsaurem und phenylessigsaurem Zink vorlag. Um hierüber Gewissheit zu haben, respective die beiden Säuren zu trennen, wurde der Rest des Zinksalzes, wovon ich in diesem Versuche im Ganzen 4 *g* erhielt, in wenig Wasser suspendirt und mit Salzsäure bis zur völligen Zersetzung der Zinksalze in einem Probirröhrchen auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen der ölig abgeschiedenen Säure erstarrte dieselbe krystallinisch und wurde zunächst zur Entfernung des anhaftenden Öles auf Fliesspapier gebracht. Die zurückgebliebenen Krystalle, aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet, schmolzen genau bei 75°, dem Schmelzpunkte reiner Phenylessigsäure.

Aus dem mit Äther extrahirten Rückstande erhielt ich auch in diesem Versuche Glykocoll, nur in etwas geringerer Menge.

Das Hauptumwandlungsproduct des Leims, hier, wie in dem ersten Versuche, war das zähe, syrupige, in Weingeist lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Leimpepton. Nencki und Sieber[1] erhielten bei der Oxydation verschiedener Eiweissstoffe mit starker Salpetersäure Paranitrobenzoësäure, welche offenbar ein Umwandlungsproduct der in den Eiweissstoffen präformirten Phenylamidopropionsäure ist. Um zu sehen, ob das Leimpepton noch Phenylamidopropionsäure enthalte, habe ich 400 cm^3 des syrupigen Peptons, dessen Gewicht 750 *g* betrug, in Portionen zu je 100 cm^3 mit dem vierfachen Gewichte rauchender Salpetersäure oxydirt. Nach vollendeter heftiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben gelb gefärbte Krystallnadeln, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Die Menge der im Exsiccator getrockneten Krystalle betrug ungefähr 2 *g*. Ihr Schmelzpunkt lag bei 180°, was Bernsteinsäure vermuthen liess. Eine Probe der Substanz, mit Ammoniak neutralisirt, gab mit Eisenchlorid den charakteristischen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd und die Elementaranalyse bestätigte die Vermuthung.

0·245 *g* der Substanz gaben 0·3635 *g* CO_2 oder 40·31% C und 0·1177 *g* H_2O = 5·31% H. Die Formel $C_4H_6O_4$ verlangt 40·67% C und 5·08% H.

Paranitrobenzoësäure habe ich also hier nicht erhalten, welcher Umstand dafür sprechen würde, dass bei der Gährung des Leims die im Moleküle vorhandene aromatische Gruppe vollkommen abgespalten wurde. Wie unzulässig dieser Schluss aber ist, das zeigt der zweite Oxydationsversuch, wobei ich nicht Salpetersäure, sondern Kaliumpermanganat angewendet habe. 200 *g* auf dem Wasserbade möglichst concentrirte Leimpeptone wurden in 6 *l* Wasser gelöst und mit 1200 *g* Kaliumpermanganat in der Wärme (auf dem Wasserbade) oxydirt. Nach vollkommener Entfärbung wurde die Lösung heiss filtrirt, der Braunsteinschleim mit mehreren Litern siedenden Wassers auf dem Filter aus

[1] Berl. chem. Ber. 1885, S. 394.

gewaschen, das Filtrat sammt Waschwasser auf möglichst kleines Volumen eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltriren der in der Zeit ausgeschiedenen Oxalsäure wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit viel Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben Krystalle, deren Gewicht nach dem Trocknen im Exsiccator etwas über 1 *g* betrug. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Kalkcarbonat gekocht und die davon abfiltrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach einigen Stunden schieden sich Krystalle aus, welche abfiltrirt, abgepresst und hierauf in wenig heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wurden. Beim Erkalten erstarrte die Probe krystallinisch und die abfiltrirten Krystalle erwiesen sich als reine, bei 121° schmelzende Benzoësäure.

Der nach dem Kochen des Ätherauszuges mit Kalkcarbonat in Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Alkoholäther (2 Theile absoluter Alkohol und 1 Theil Äther) extrahirt. Nach Abdestilliren der Ätheralkohollösung hinterblieb ein geringer Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt und über SO_4H_2 getrocknet, im Capillarröhrchen bei 180° schmolz und in neutraler Lösung durch Eisenchlorid roth gefällt wurde, also Bernsteinsäure war.

Aus 800 *g* lufttrockener Gelatine erhielt ich gegen 6 *g* Phenylpropionsäure. Zieht man aber den Umstand in Betracht, dass schon beim Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren ein Theil der Phenylpropionsäure sich verflüchtigt und berücksichtigt die bei der Isolirung und Reinigung unvermeidlichen Verluste, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dass aus dem Leim etwa 1% Phenylamidopropionsäure entstanden ist. Bei der Vergährung des Leims ist vielleicht die Hälfte desselben in krystalloide Producte, die andere in Pepton verwandelt worden. Man kann daher wohl annehmen, dass bei der völligen Spaltung des Leims in nur krystalloide Producte 2—3% Phenylamidopropionsäure erhalten werden können.

Dass diese Säure die Muttersubstanz der von früheren Autoren bei der Oxydation des Leims erhaltenen Benzoësäure ist, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Da ich weder Paraoxyphenylpropionsäure, noch Skatolessigsäure oder deren Derivate erhielt, so liegt in dem Mangel der beiden letzten

aromatischen Producte ein wesentlicher Unterschied zwischen den eigentlichen Eiweissstoffen und Leim. Ein weiterer Unterschied zwischen Eiweiss und Leim wird ferner durch die relativen Mengen der Amidosäuren der Fettreihe im Molekül bedingt. So erhielt Nencki[1] bei der Gährung des Leims über 12% Glykocoll, welche grosse Menge dieser Amidosäure nie aus den eigentlichen Eiweissstoffen erhalten wurde.

---

[1] Über die Zersetzung des Eiweisses und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876, S. 11.

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1889.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt Band II, Heft 4 seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens", enthaltend die Ordnung Selachii *(Orthacanthus)*. (Mit 10 Tafeln.) Prag 1889; Folio.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung des Herrn Victor v. Dantscher: „Über die Ellipse vom kleinsten Umfange durch drei gegebene Punkte".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure", von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften".

Das w. M. Herr Hofrath Director Dr. Steindachner berichtet über eine von Prof. O. Simony auf den Roques del Zalmor bei Hierro (Canarische Inseln) entdeckte neue Eidechsenart von auffallender Grösse, *Lacerta Simonyi* Steind.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den in den Abendstunden des 12. December von Borelly in Marseille entdeckten teleskopischen Kometen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

